

Высокомолекулярные соединения

Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия А, 2008, том 50, № 3, с. 373–398

КАРГИНСКИЕ
ЧТЕНИЯ

УДК 541(64+515):542.952

МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК ОБРАТИМЫЕ СПИНОВЫЕ ЛОВУШКИ И РЕГУЛЯТОРЫ РОСТА ЦЕПИ В ПРОЦЕССАХ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ¹

© 2008 г. Д. Ф. Гришин

Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского
603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5

Рассмотрены пути решения проблемы управления ростом полимерной цепи в условиях радикального инициирования с использованием металлоорганических соединений. На конкретных примерах проанализировано эффективное влияние металлокомплексов на кинетические параметры полимеризации и молекулярно-массовые характеристики макромолекул, а также состав и строение сополимеров. Показано, что комплексы переходных металлов в ряде случаев можно рассматривать как обратимые ловушки радикалов и эффективные агенты контролируемой радикальной полимеризации. Оценены основные направления взаимодействия радикалов роста с металлоорганическими соединениями, включая обратимое акцептирование макрорадикалов металлокомплексом.

ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

В настоящее время радикальная полимеризация продолжает оставаться основным способом синтеза полимерных материалов в промышленных условиях [1, 2]. Достаточно сказать, что из более чем 190 млн. тонн полимеров, произведенных в 2005 г. в мировом масштабе, около 100 млн. тонн, т.е. почти 60%, получено именно методами радикального инициирования. Главными достоинствами радикальной полимеризации являются хорошая воспроизводимость, методическая и техническая простота осуществления (в блоке, растворе, эмульсии и суспензии), широкий круг мономеров, способных к полимеризации с высокой конверсией (олефины, диены, винилхлорид и винилацетат, стирол и его гомологи, акриловые и метакриловые мономеры и т.п.), а также большой выбор, доступность и невысокая себесто-

мость инициаторов. Все это в совокупности с высокими скоростями протекания гомолитических процессов делает радикальную полимеризацию незаменимым способом синтеза макромолекул в промышленном масштабе [2].

В последние годы наблюдается своеобразный “ренессанс” радикальной полимеризации. Среди главных достижений последних 20–25 лет в данной области в первую очередь необходимо отметить комплексно-радикальную полимеризацию с использованием протонных и аprotонных кислот Льюиса как регуляторов реакционной способности мономеров и радикалов роста [3], а также контролируемый синтез макромолекул в режиме “живых” цепей с использованием стабильных радикалов (Stable Free Radical Polymerization – SFRP), инифертеров, полимеризацию с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP) и полимеризацию с обратимым переносом фрагмента молекулы (Reversible Addition Fragmentation Transfer – RAFT) [4–10].

Кроме указанных выше направлений особый интерес в научном плане и в практическом отношении представляют координационно-радикаль-

¹ Работа была представлена на IV Всероссийской Каргинской конференции, посвященной 100-летию со дня рождения академика В.А. Каргина, “Наука о полимерах 21-му веку”.

E-mail: grishin@ichem.unn.ru (Гришин Дмитрий Федорович).

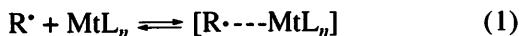
ная альтернативная сополимеризация олефинов и диенов под действием металлокомплексов и кислот Льюиса [11], а также радикально-координационная полимеризация виниловых мономеров в присутствии металлоорганических соединений III–V групп [12–16].

Несомненно, что среди этого перечня достижений радикальной полимеризации именно контролируемый синтез макромолекул в режиме “живых” цепей относится к числу наиболее ярких и заметных достижений синтетической химии полимеров последних лет [4–10]. Причем применение для таких целей металлоорганических соединений (МОС) в ряде случаев создает возможность для эффективного контроля не только за кинетическими параметрами полимеризации и молекулярно-массовыми характеристиками макромолекул, но и позволяет осуществлять макромолекулярный дизайн в условиях радикального инициирования, в том числе за счет направленного синтеза привитых и блок-сополимеров.

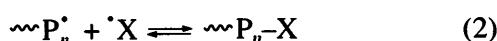
Ключевое требование для достижения такого уровня контроля – понижение до минимально возможного уровня вероятности взаимодействия двух радикалов роста друг с другом, приводящего к необратимому обрыву цепи по бимолекулярному механизму.

Реакции рекомбинации и диспропорционирования с участием свободных радикалов проходят с энергией активации, близкой к нулю, и характеризуются очень высокими скоростями, следствием чего являются относительно высокая полидисперсность (теоретически коэффициент полидисперсности 1.5–2.0, а реально в условиях крупнотоннажного производства до 4.0 и выше) и неоднородность синтезируемых полимеров.

Известно [4–6], что обратимое взаимодействие радикалов роста с координационно-ненасыщенными металлоорганическими соединениями (MtL_n) фактически временно переводит радикал в “спящее” состояние и тем самым может препятствовать бимолекулярному обрыву цепи:



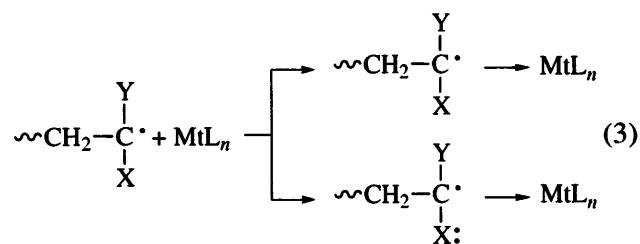
Указанная реакция наряду с обратимым взаимодействием радикалов роста (P_n^\cdot) со стабильными радикалами (X^\cdot) [6–8]



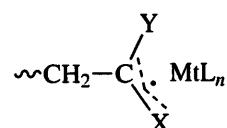
является одним из ключевых моментов контролируемого синтеза макромолекул в режиме “живых” цепей.

РАДИКАЛЬНО-КООРДИНАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Еще одна важная особенность полимеризации в присутствии МОС – возможность целенаправленного изменения реакционной способности растущего макрорадикала в результате координационного взаимодействия с металлокомплексом. Примером такого типа процессов может служить радикально-координационная полимеризация виниловых мономеров в присутствии соединений бора, алюминия и ряда других элементов III–V групп [6, 10, 11]. В частности, методом ЭПР установлено, что алкильные и галоидалкильные производные элементов III группы способны к координационному взаимодействию с радикалами роста [12–14]. Такое взаимодействие возможно как непосредственно по радикальному реакционному центру (с участием неспаренного электрона), так и по функциональной группе



(X – функциональная группа, Y – атом водорода или метильная группа, MtL_n – металлоорганическое соединение), либо одновременно по обоим центрам с делокализацией неспаренного электрона:



Квантово-химическое моделирование позволило оценить структуру образующихся интермедиатов и энергетические параметры комплексов с участием модельных макрорадикалов и ряда биорганических соединений [15].

Показано, что такое взаимодействие приводит к существенному изменению реакционной спо-

собности растущих макрорадикалов, в частности способствует росту электрофильности растущего макрорадикала и повышает его активность по отношению к кратной связи мономера. Результатом этого является значительное увеличение константы скорости роста [16, 17]. Кроме того, вследствие стерических факторов и возросшей электрофильности частицы понижается константа скорости обрыва.

Участие МОС в элементарных стадиях полимеризации открывает широкие возможности для регулирования ММ образующихся продуктов. На основании полученных данных нами установлено, что введение в полимеризат алкильных производных бора и алюминия в количествах, соизмеримых с концентрацией инициатора, значительно понижает ММ полимеров, причем при полимеризации как в массе, так и в растворе в этилацетате [16, 18]. ММ полимера уменьшается с увеличением концентрации МОС и при введении 0.8 мол. % триалкилборана снижается более чем на порядок.

Изучено влияние добавок элементоорганических соединений (ЭОС) на ММР полимеров [13, 18]. Установлено, что при введении в систему триизобутилбора кривые ММР приобретают ярко выраженный бимодальный характер. Вследствие этого степень полидисперсности образцов несколько увеличивается. Полученные результаты позволяют более глубоко понять природу влияния МОС на процесс полимеризации. Очевидно, в присутствии МОС рост полимерной цепи проходит параллельно по двум механизмам – координационно-радикальному и радикальному [6, 10].

Косвенным подтверждением сделанных выводов является исследование ММР образцов ПС, синтезированных в присутствии различных органических соединений элементов II и III групп [19]. Введение указанных соединений практически не влияет как на общий вид кривой ММР, так и на степень полидисперсности полимеров. Как было показано выше, МОС не взаимодействуют с растущим полистирольным радикалом в силу электронных и стерических факторов [13, 20]. Поэтому при полимеризации данного мономера рост цепи проходит только по традиционному радикальному механизму без участия комплексообразователя.

Координационное взаимодействие растущих макрорадикалов с МОС активно влияет на зависимость состава сополимеров от состава мо-

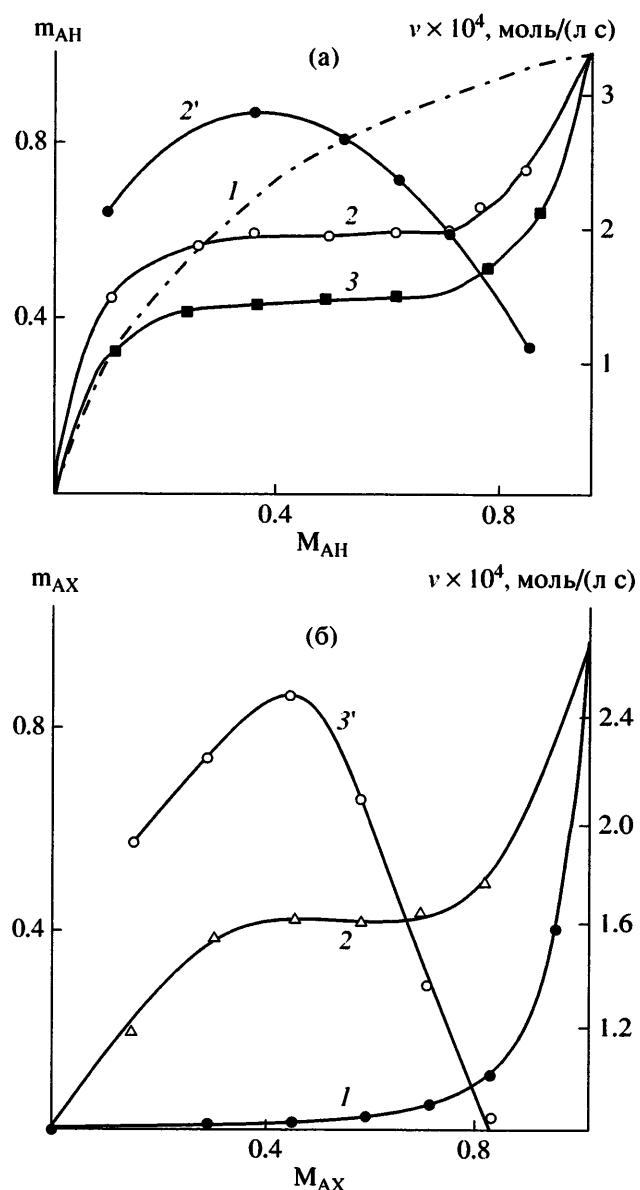
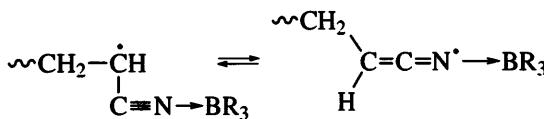


Рис. 1. Зависимость состава сополимера (1–3) и скорости сополимеризации (2', 3') от состава мономерной смеси для мономерных пар АН–ВА (а) и MMA–AX (б). Инициатор: 1 – ДАК, 2, 2' – триизобутилборан + ди-*трет*-бутилперокситрифенилсульфина, 3, 3' – триизобутилборан + пероксид *трет*-бутила.

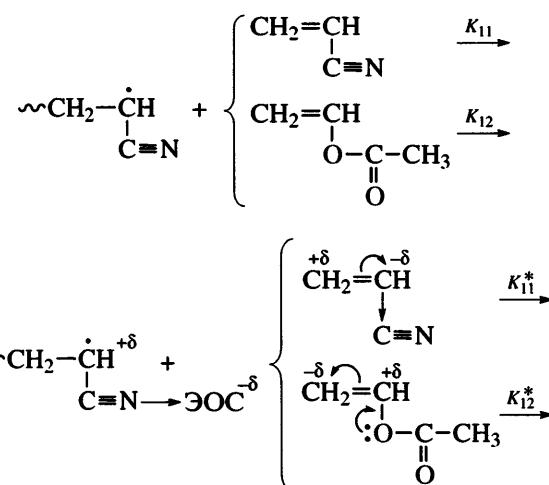
мерной смеси (рис. 1). Так, на примере ряда мономерных пар показано, что в присутствии некоторых МОС ход кривой составов сополимеров на основе акриловых и метакриловых мономеров существенно меняется. Происходит изменение относительных активностей мономеров, приводящее в некоторых случаях к образованию чередующихся сополимеров [21–24].

Так, при сополимеризации акрилонитрила (АН) с винилацетатом (ВА) на классическом радикальном инициаторе (ДАК) сополимер АН–ВА при любом составе мономерной смеси обогащен АН как более активным мономером ($r_{AH} = 4.05$, $r_{VA} = 0.06$). При использовании элементоорганического инициатора кривая состава имеет S-образный характер (рис. 1а). Отчетливо прослеживается участок кривой, где состав сополимера практически не зависит от состава мономерной смеси, что предполагает тенденцию к чередованию мономерных звеньев в сополимере и указывает на координационно-радикальный характер сополимеризации. Об этом же свидетельствует выравнивание относительных активностей мономеров: $r_{AH} = 0.35$, $r_{VA} = 0.42$ (для сравнения r_1 и r_2 , рассчитанные по схеме $Q-e$, соответственно равны 4.27 и 0.06), а также отклонение от линейной зависимости расчетных параметров при определении констант сополимеризации по методу Келена–Тюдеша.

Столь заметное влияние низких концентраций инициатора (0.1–1.0 мол. %), как мы полагаем, вызвано координацией растущего макрорадикала с компонентами инициирующей системы. Координация этих соединений как кислот Льюиса с растущим макрорадикалом АН приводит к перераспределению электронной плотности и способствует стабилизации частицы:



Уменьшение значения относительной активности АН ($r_{AH} = K_{11}/K_{12}$) в присутствии ЭОС может быть связано как с понижением K_{11} , так и с ростом K_{12} , либо с одновременным изменением обеих констант в указанных направлениях. Такие изменения обусловлены повышением электроноакцепторных свойств (электрофильности) координированного с ЭОС полиакрилонитрильного радикала. Совершенно очевидно, что с увеличением электрофильтности реакционная способность макрорадикала к π -связи АН, как мономера с сильной электроноакцепторной группой, падает, а к ВА (электронодонорному мономеру) растет:



$$(K_{11}^* < K_{11}, K_{12}^* > K_{12}).$$

Результатом этих изменений является значительное уменьшение относительной активности акрилонитрила ($r_{AH}^* < r_{AH}$).

Константа скорости реакции присоединения поливинилацетатного радикала, координированного с МОС, к ВА увеличивается, а к АН, как электроноакцепторному мономеру, уменьшается. Суммарным результатом этого является некоторое изменение относительной активности ВА. Тем самым, относительные активности сополимеризующихся мономеров (АН и ВА) выравниваются и становятся меньше единицы, что обуславливает тенденцию к чередованию мономерных звеньев.

Применение ЭОС в качестве регуляторов роста цепи в условиях радикального инициирования позволило решить такую проблему, как синтез сополимеров на основе аллиловых мономеров [21]. Как известно [25], аллиловые мономеры характеризуются исключительно высокой константой передачи на мономер, что делает практически невозможным синтез макромолекул с их участием в процессах классической радикальной полимеризации [3, 10]. Напротив, применение элементоорганических инициаторов на основе тралкилборанов позволяет проводить синтез сополимеров аллилхлорида (АХ) и аллилового спирта с (мет)акриловыми мономерами до глубоких конверсий [21]. При этом кривая состава имеет S-образный характер (рис. 1б). Отчетливо прослеживается участок, где состав сополимера не зависит от состава мономерной смеси, тенденция к чередованию мономерных звеньев близка к

предельной. Относительные активности обоих мономеров заметно выравниваются и становятся меньше единицы, при этом произведение $r_1 r_2 \rightarrow 0$.

Элементоорганические инициаторы оказывают регулирующее действие на состав и строение сополимера MMA–AX при концентрации 0.01–0.1 мол. %. Столь заметное влияние достаточно низких концентраций инициатора, несомненно, вызвано координацией растущего макрорадикала с компонентами инициирующей системы.

ЯМР-спектры сополимеров MMA с AX совпадают со спектром синдиотактического ПММА. Это подтверждает радикальный механизм сополимеризации MMA с AX. Результаты термомеханических исследований сополимеров MMA–AX [21] показывают резкое понижение температуры стеклования, а также уменьшение предела прочности и модуля упругости сополимеров метилметакрилата с хлористым аллилом по сравнению со свойствами ПММА. Следовательно, присутствие 10–15 мол. % AX в сополимере с MMA существенно влияет на свойства сополимера. Понижение температуры стеклования позволяет расширить температурную область высокоэластического состояния сополимера и тем самым повысить его морозостойкость, что имеет важное прикладное значение для стекол на основе полиметакрилатов.

При сополимеризации акрилатов с алкенами регулирующее действие ЭОС выражено не столь явно, как в случае сополимеризации виниловых мономеров между собой. Скорость сополимеризации АН с циклогексеном и гексеном-1, MMA с этиленом, ВА с этиленом [26] линейно уменьшается с увеличением содержания олефина в смеси мономеров, а конверсия не превышает 30%. Относительные активности хотя и несколько отличаются от аналогичных для классических радикальных инициаторов, но в меньшей степени, чем для сополимеризации двух виниловых мономеров. Вероятно, это связано с тем, что олефины и особенно соответствующие им радикалы роста менее склонны к комплексообразованию, чем мономеры, содержащие функциональные группы или атомы с неподеленными электронными парами.

Вместе с тем проблема радикальной сополимеризации этилена и α -олефинов с полярными виниловыми мономерами при низком давлении

весьма актуальна в химии полимеров [3], что особенно касается синтеза сополимеров ВХ с α -олефинами [27].

Известно, что ВХ и α -олефины при низком давлении эффективно полимеризуются по разным механизмам: ВХ – по радикальному, этилен и его гомологи – по координационному на катализаторах Циглера–Натта [10, 27]. Синтезировать сополимеры ВХ с олефинами с высокой конверсией в технологически выгодных режимах на обычных инициаторах не удается.

Координационно-радикальные инициаторы на основе ЭОС III–V групп, как показано выше, вследствие особенностей своего строения занимают своеобразное промежуточное положение между традиционными радикальными инициаторами и катализаторами Циглера–Натта и позволяют проводить сополимеризацию ВХ с этиленом и α -олефинами с высокой скоростью и конверсией в энергетически выгодных условиях [26, 28, 29].

Установлено, что при гомополимеризации алканов на указанных инициаторах конверсия не превышает 3–5%. Однако этилен и другие олефины сополимеризуются с виниловыми мономерами на элементоорганических инициаторах в широком диапазоне составов и высоким выходом (до 90% и выше).

При использовании для сополимеризации ВХ с олефинами традиционных радикальных инициаторов, а также катализаторов Циглера–Натта возможности для варьирования составом сополимера крайне ограничены. Ход кривых состава и относительные активности мономеров свидетельствуют о том, что сополимер обогащается одним из мономеров при любом составе мономерной смеси. Это связано с существенным различием в реакционной способности ВХ и олефинов. Использование элементоорганических инициаторов приводит к значительному выравниванию констант сополимеризации. Так, при сополимеризации ВХ с этиленом и другими олефинами кривая состава имеет S-образный характер, и на участке от 30 до 70 мол. % олефина в мономерной смеси состав сополимера практически постоянен и не зависит от состава смеси мономеров [29].

Как и следовало ожидать, введение звеньев олефинов в состав виниловых полимеров влияет

на некоторые физико-химические свойства продукта. В частности, в случае мономерной пары этилен–ВА с увеличением содержания алкена в сополимере характеристическая вязкость увеличивается, напротив, для сополимера этилена с ВХ характеристическая вязкость и ММ сополимеров уменьшаются с ростом мольной доли этилена. Константа Фикентчера, характеризующая ММ поливинилхлорида [30], рассчитанная нами для ряда образцов сополимера ВХ–олефин ($K_F = 40–70$), также значительно меньше, чем в случае ПВХ, синтезированного на указанных инициаторах. Известно, что понижение константы Фикентчера способствует облегчению переработываемости полимерного продукта и улучшает его пластичность. Следует отметить, что увеличение концентрации инициатора при постоянном соотношении мономеров в смеси уменьшает вязкость сополимеров и незначительно (на 5–6%) повышает конверсию [28, 29].

Таким образом, применение координационно-ненасыщенных ЭОС, способных целенаправленно изменять реакционную способность макрорадикалов, является одним из эффективных способов управления ростом полимерной цепи в условиях радикальной полимеризации. Процессы синтеза макромолекул, в которых определяющую роль играет обратимое взаимодействие растущего макрорадикала с МОС, в отечественной литературе получили название радикально-координационной полимеризации [6, 10, 31]. В последние годы в иностранной литературе для этих целей используют термин *Organometallic Radical Polymerization (OMRP)* [32].

Несомненно, что с точки зрения металлоорганической химии основной реакцией в указанных процессах является обратимое взаимодействие металлокомплекса (MtL_n) с радикалом роста ($\sim P_n^\bullet$):



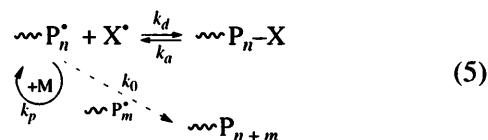
Следовательно, в ряде случаев МОС можно рассматривать как обратимую ловушку свободных радикалов, которая, с одной стороны, способна временно связывать радикал роста, препятствуя бимолекулярному обрыву цепи и спонтанному неконтролируемому росту ММ; с другой стороны, такое взаимодействие приводит к перераспределению электронной плотности в радика-

ле роста и существенно изменяет его реакционную способность, что открывает широкие перспективы для целенаправленного формирования структуры макромолекул.

ОСОБЕННОСТИ КОНТРОЛИРУЕМОЙ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Несомненно, что наблюдаемый в последние годы исключительно высокий интерес к радикальной полимеризации в первую очередь связан с активным развитием методов контролируемой полимеризации или полимеризации в режиме “живых” цепей (*Controlled/Living Radical Polymerization*) [4–9, 33].

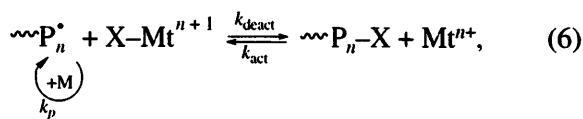
Суть механизма “живой” радикальной полимеризации заключается в замене необратимого бимолекулярного обрыва цепи обратимой реакцией радикалов роста с фрагментами инициатора или специальными добавками, вводимыми в полимеризат в катализитических количествах:



В результате такого обрыва образуется лабильная концевая группа $\sim P - X$, способная в определенных условиях распадаться с регенерацией исходного или нового активного радикала, который продолжает рост полимерной цепи. Процесс повторяющегося обрыва и роста (“сна” и “жизни”) полимерной цепи обеспечивает ступенчатый рост материальных цепей в ходе полимеризации. Это обуславливает особенности как кинетики полимеризации, так и свойств образующегося полимера: число полимерных цепей (активных центров) остается постоянными при любой глубине конверсии, и как следствие этого, приведенная скорость полимеризации постоянна; начиная с малых степеней превращения происходит непрерывный рост ММ полимера, причем значение M_n линейно увеличивается с конверсией; наблюдается низкая полидисперсность M_w/M_n ; выделенные продукты полимеризации сами являются макроинициаторами, и введение новой порции мономера приводит к дальнейшей полимеризации и росту ММ полимера; при последовательном введении двух или более мономеров образуются блок-сополимеры.

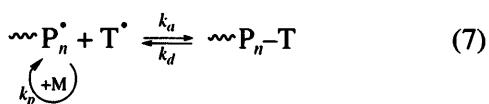
Традиционно выделяют три основных механизма проведения полимеризации в режиме “живых” цепей.

1. Полимеризация с переносом атома (ATRP) и обратная ей реакция – Reverse Atom Transfer Radical Polymerization (RATRP):



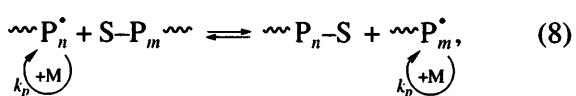
где $\sim\sim P_n^\bullet$ – полимерный радикал; $X-Mt^{n+1}$ – агент “псевдоживой” полимеризации, галогенид переходных металлов в высшей степени окисления; $\sim\sim P_n-X$ – аддукт взаимодействия макрорадикала, содержащий связь углерод–галоген; Mt^{n+} – металл в низшей степени окисления; k_{act} , k_{deact} , k_p – константы скоростей активации, деактивации и роста соответственно; М – мономер.

2. Полимеризация с использованием стабильных радикалов (SFRP):



Здесь $\sim\sim P_n^\bullet$ – полимерный радикал; T^\bullet – агент “живой” полимеризации, стабильный радикал; $\sim\sim P_n-T$ – аддукт взаимодействия макрорадикала; k_a , k_d , k_p – константы скоростей акцептирования, диссоциации и роста соответственно; М – мономер.

3. Полимеризация с переносом фрагмента молекулы или группы атомов от одного радикала к другому (RAFT):



где $\sim\sim P_n^\bullet$, $\sim\sim P_m^\bullet$ – полимерные радикалы; $\sim\sim P_n-S$ – полимерная молекула, содержащая на конце группу атомов – агент “псевдоживой” полимеризации, перемещаемую от одного радикала к другому; k_p – константа скорости роста цепи; М – мономер.

Из рассмотренных выше трех основных направлений контролируемой радикальной полимеризации в настоящее время наиболее востребованным и широко исследуемым, несомненно, является контролируемый синтез макромолекул с

участием металлокомплексов, протекающий по механизму ATRP или RATRP. Достаточно сказать, что только в 2006 г. в данной области было опубликовано более 600 статей в реферируемых журналах.

НОВЫЕ АГЕНТЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ATRP

В основе механизма ATRP, впервые независимо друг от друга предложенного в 1995 г. в работах Matjaszewski [34] и Sawamoto [35], лежит хорошо известная химикам-металлоорганикам реакция Хараша [36]. В соответствии с этой реакцией при взаимодействии галогенидов переходных металлов общей формулы $Mt^n-Y_m-L_x$ (где Mt – переходный металл, n – валентность металла, Y – анионы хлора или брома, L – органические лиганды, чаще всего основания Льюиса) в низшей степени окисления n с алкилгалогенидами RX при температуре около 100°C происходит образование алкильных радикалов R^\bullet , способных инициировать полимеризацию, и окисление переходного металла, который из низшей степени окисления n переходит в высшую ($n+1$):



Проведение реакции (9) в среде виниловых мономеров позволило осуществить пофрагментарный рост полимерной цепи, т.е. дало возможность провести полимеризацию в режиме “живых” цепей.

В литературе [4–6, 32–34] отмечены следующие закономерности процессов такого типа.

1. Реакция (9) имеет первый порядок по алкилгалогениду и первый порядок по металлокомплексу.

2. Уходящая группа X должна достаточно легко и селективно мигрировать между растущим макрорадикалом и металлокомплексом (как правило, X – атом хлора или брома, реже иода или другая группа).

3. Атом металла должен достаточно легко и обратимо менять степень окисления. При этом он способен участвовать именно в одноэлектронном (а не двухэлектронном) редокс-цикле, поскольку

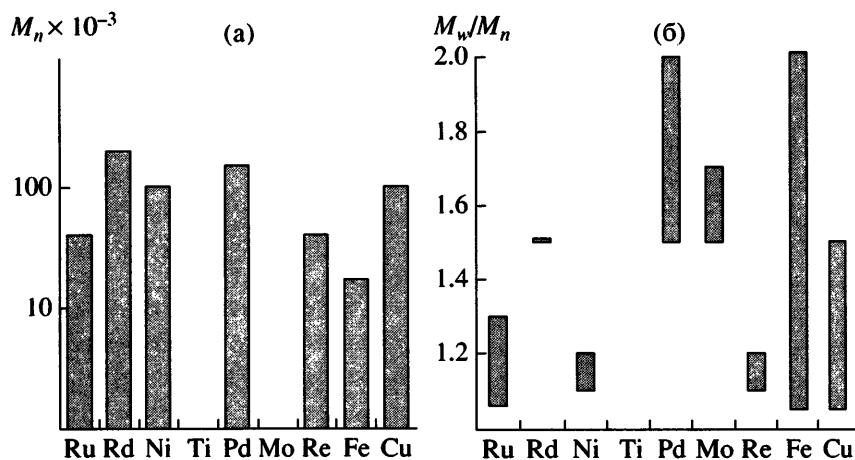


Рис. 2. Значения молекулярных масс (а) и коэффициентов полидисперсности (б) на предельной конверсии при полимеризации стирола в присутствии металлокомплексов.

двухэлектронный процесс может приводить не к переносу атома X, а к реакции элиминирования.

4. Вероятно, изменение степени окисления металла $[M^{n+} \rightarrow M^{(n+1)}]$ должно сопровождаться увеличением на единицу его координационного числа, поскольку так необходимо для “размещения” нового лиганда X в координационной сфере металла.

5. Атом металла должен иметь достаточно высокое сродство к атому (или группе) X и низкое сродство к атому водорода и растущему макрорадикалу. В противном случае возможен обрыв цепи за счет отщепления β -атома водорода от реакционного центра или присоединения радикала роста к металлокомплексу с образованием нового МОС.

6. Атом металла в металлокомплексе должен обладать не очень сильными электроноакцепторными свойствами (не слишком высокой кислотностью по Льюису), чтобы не происходила полная ионизация алкилгалогенида и исчезновение радикальных центров с образованием карбокатионов.

7. Весьма привлекательными и интересными могут быть МОС с лабильной связью металл–углерод. Такие системы можно эффективно использовать для полимеризации по механизму RATRP или SFRP.

8. Концентрация растущих макрорадикалов по ходу процесса должна быть достаточно низкой.

Именно это обеспечивает узкую полидисперсность образцов.

В настоящее время в процессах такого типа нашли применение некоторые комплексы железа, никеля, рутения, титана, кобальта, молибдена и других металлов.

Для полимеризации стирола по механизму ATRP Matjaszewski впервые были применены комплексы меди [34], в частности $CuCl$, удерживаемый в растворе 2,2-бипиридилом (bpy). В этом же 1995 г. Sawamoto для полимеризации MMA предложил использовать фосфиновые комплексы рутения [35], а именно $(PPh_3)_2 \cdot RuCl_2$ и четыреххлористый углерод как катализатор. В настоящее время для проведения полимеризации по механизму ATRP применяют различные металлокомплексы, в том числе соединения рутения, меди, никеля, рения, железа и т.д. При этом в зависимости от атома металла, входящего в состав металлокомплекса, значения ММ и коэффициентов полидисперсности синтезированных полимеров могут изменяться в широких пределах (рис. 2).

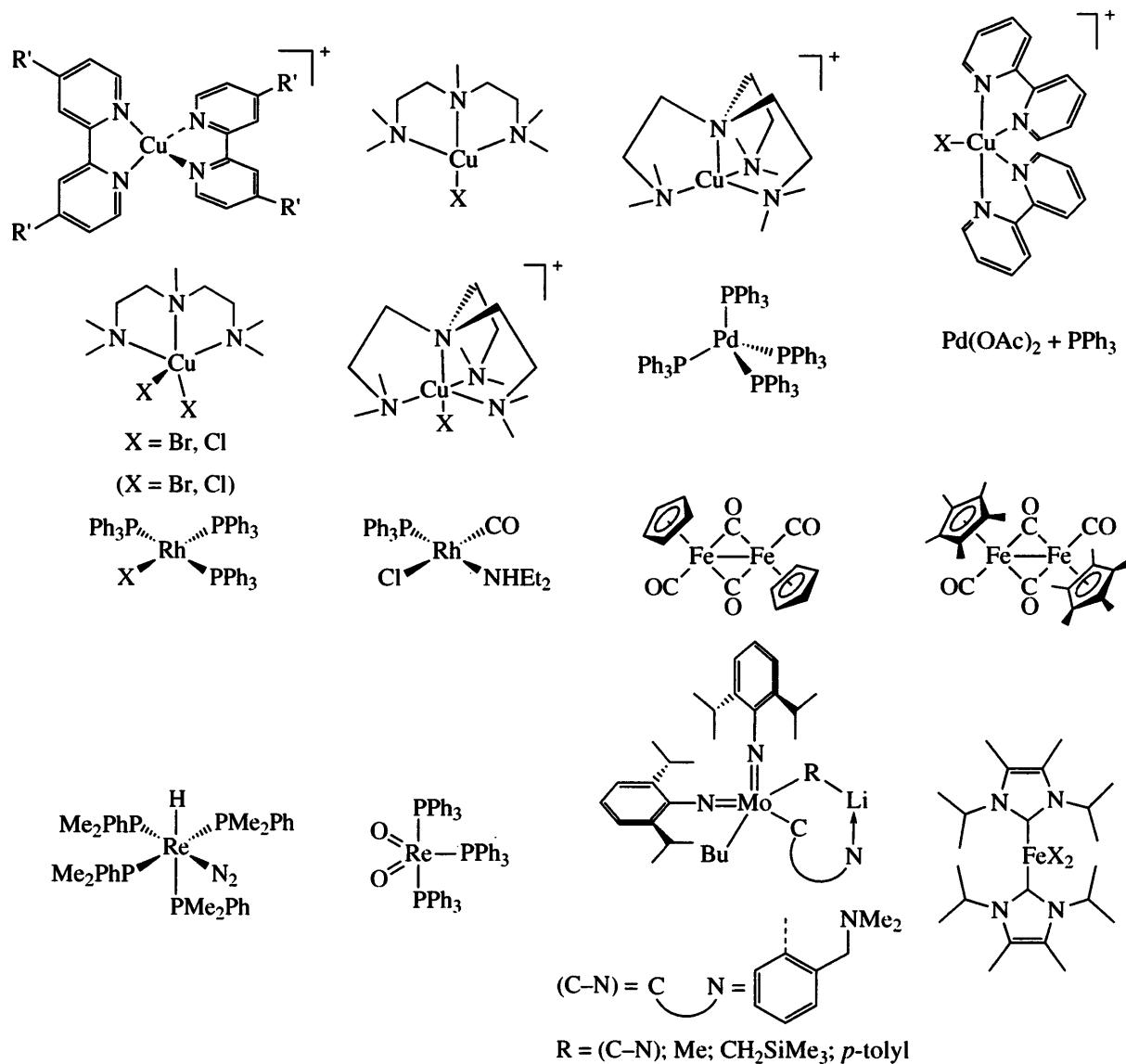
Как следует из представленных данных, предельные величины ММ полимеров, получаемых в одну стадию, ограничены 2×10^5 . Значения полидисперсности полимеров варьируются от 1.05 до >2 , т.е. имеют широкие пределы, однако для некоторых металлов (Ru, Ni, Re, Fe, Cu) нижняя граница находится на уровне 1.1. С учетом стоимости металлокомплексов наиболее перспектив-

ными в плане практического использования являются соединения меди и железа.

К настоящему моменту изучена полимеризация широкого круга мономеров в присутствии ряда металлокомплексов. Среди них стирол и его гомологи, метакриловая кислота и ее эфиры, в частности, метилметакрилат (ММА) и бутилметакрилат, причем как нормального, так и

разветвленного строения, фенилметакрилат и другие производные акриловой кислоты (метилакрилат, бутилакрилат, акрилонитрил), некоторые "оригинальные" мономеры, такие как N-винилпиридин и N-фенилмалоидин.

Некоторые из наиболее изученных катализических систем на основе переходных металлов приведены ниже.



Не вызывает сомнения, что природа металла играет важную роль и влияет не только на кинетические параметры синтеза полимеров, но и на их молекулярно-массовые характеристики. Температурный ряд оптимального использова-

ния металлокомплексов выглядит следующим образом:

$$\text{Ru} \approx \text{Rd} (60^\circ\text{C}) < \text{Ni} \approx \text{Ti} (60\text{--}80^\circ\text{C}) \approx \text{Pd} (70^\circ\text{C}) < \\ < \text{Mo} \approx \text{Re} (80^\circ\text{C}) < \text{Fe} (80\text{--}110^\circ\text{C}) \approx \\ \approx \text{Cu} (90\text{--}110^\circ\text{C}) < \text{Rd} (130^\circ\text{C}) \quad (11)$$

Таблица 1. Полимеризация MMA и стирола в присутствии карборановых комплексов рутения и четыреххлористого углерода (механизм ATRP) (концентрация рутенакарборана 0.125 мол. % и CCl_4 0.25 мол. %)

Комплекс*, №	Предельная конверсия, %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
ММА, $T = 80^\circ\text{C}$				
1 (18)	94	83.5	53.5	1.56
2 (18)	88	58.9	36.2	1.63
3 (18)	74	279.7	104.9	2.67
4 (18)	83	33.6	26.8	1.25
5 (17)	39	21.7	17.6	1.23
6 (17)	70	57.4	41.9	1.37
7 (18)	98	100.2	51.9	1.93
8 (16)	71	44.8	29.8	1.50
Стирол, $T = 90^\circ\text{C}$				
1	98	53.9	33.7	1.60
2	89	48.6	31.9	1.52
3	99.5	45.2	31.4	1.44
4	89	33.5	20.7	1.62
5	91	30.8	19.6	1.57
6	68	23.4	17.1	1.37
7	88	76.9	44.3	1.74
8	96	55.4	40.0	1.39
Стирол, $T = 110^\circ\text{C}$				
1	94	44.6	29.5	1.51
2	95	39.3	26.9	1.46
4	82	25.0	16.6	1.50

* В скобках указано число электронов в комплексе.

Не меньшее активное влияние на молекулярно-массовые характеристики полимеров и кинетические параметры процесса образующихся макромолекул оказывает строение лиганда металлокомплекса. Именно лиганд позволяет “удерживать” атом металла в растворе (мономерной среде) и обеспечивает возможность эффективного влияния на элементарные стадии процесса. Кроме того, лиганд занимает определенную область в координационной сфере атома металла и затрудняет нежелательное необратимое взаимодействие атома металла с радикалом роста. Наконец, лиганду принадлежит исключительно важная роль в создании потенциальных возможностей для целенаправленного влияния металлокомплекса на микроструктуру полимеров и, в частности, на стереорегулярность.

Так, Matjaszewski [37] на примере комплексов меди с различным лигандным окружением пока-

зано, что в результате варьирования строения лиганда на основе азотсодержащих соединений (рис. 3) удается изменять константу обратимого ингибирования на шесть порядков!

Аналогичные закономерности наблюдаются и в случае использования соединений рутения для контролируемого синтеза макромолекул. Так, на примере ряда карборановых комплексов рутения разного строения нами однозначно показано, что лигандное окружение сильно влияет на кинетику полимеризации и молекулярно-массовые характеристики макромолекул (табл. 1).

Установлено, что системы на основе исследуемых рутенакарборанов способны эффективно инициировать полимеризацию стирола и MMA, причем, как следует из полученных данных (табл. 1), при проведении полимеризации в присутствии CCl_4 в ряде случаев конверсия мономера близка к пре-

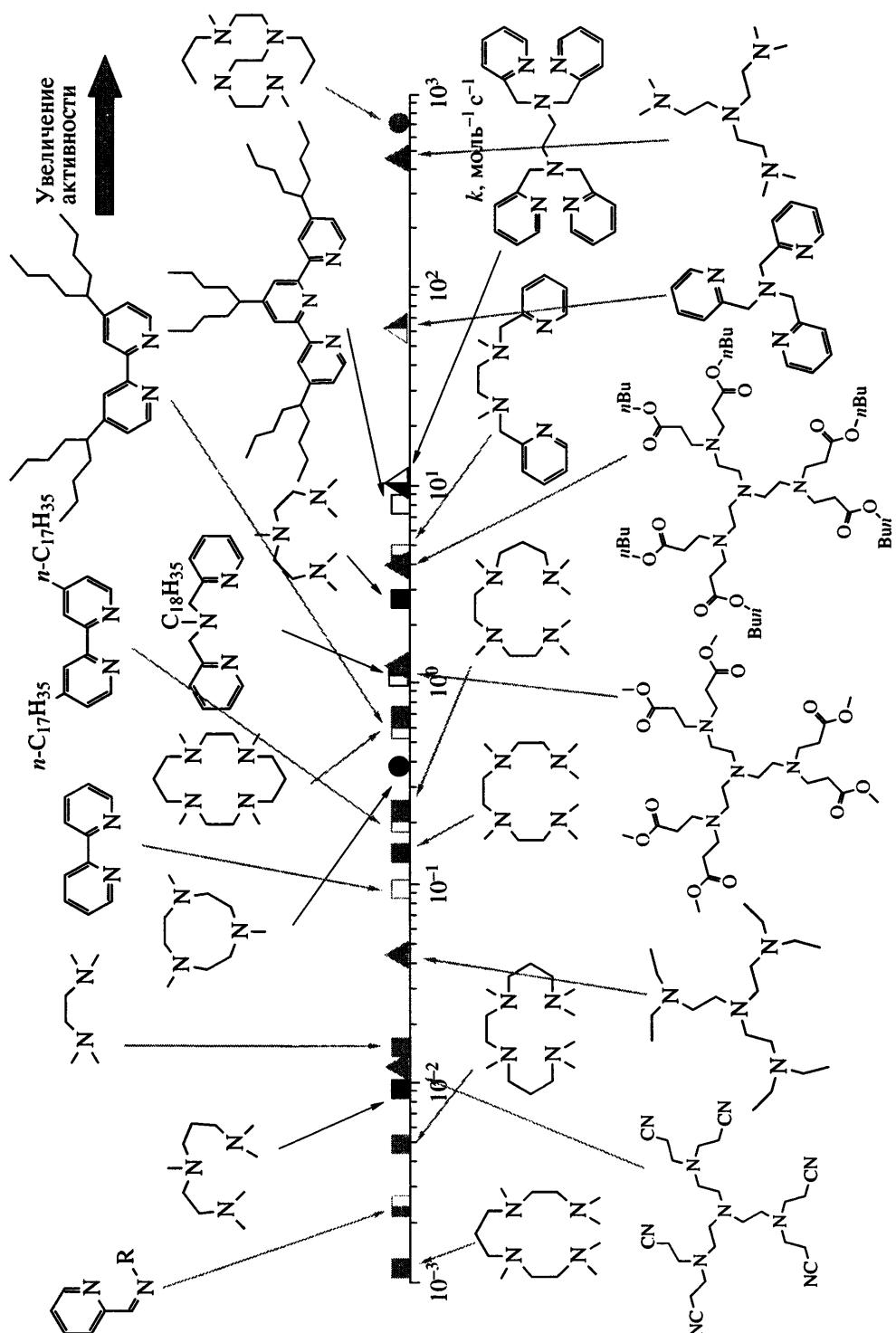
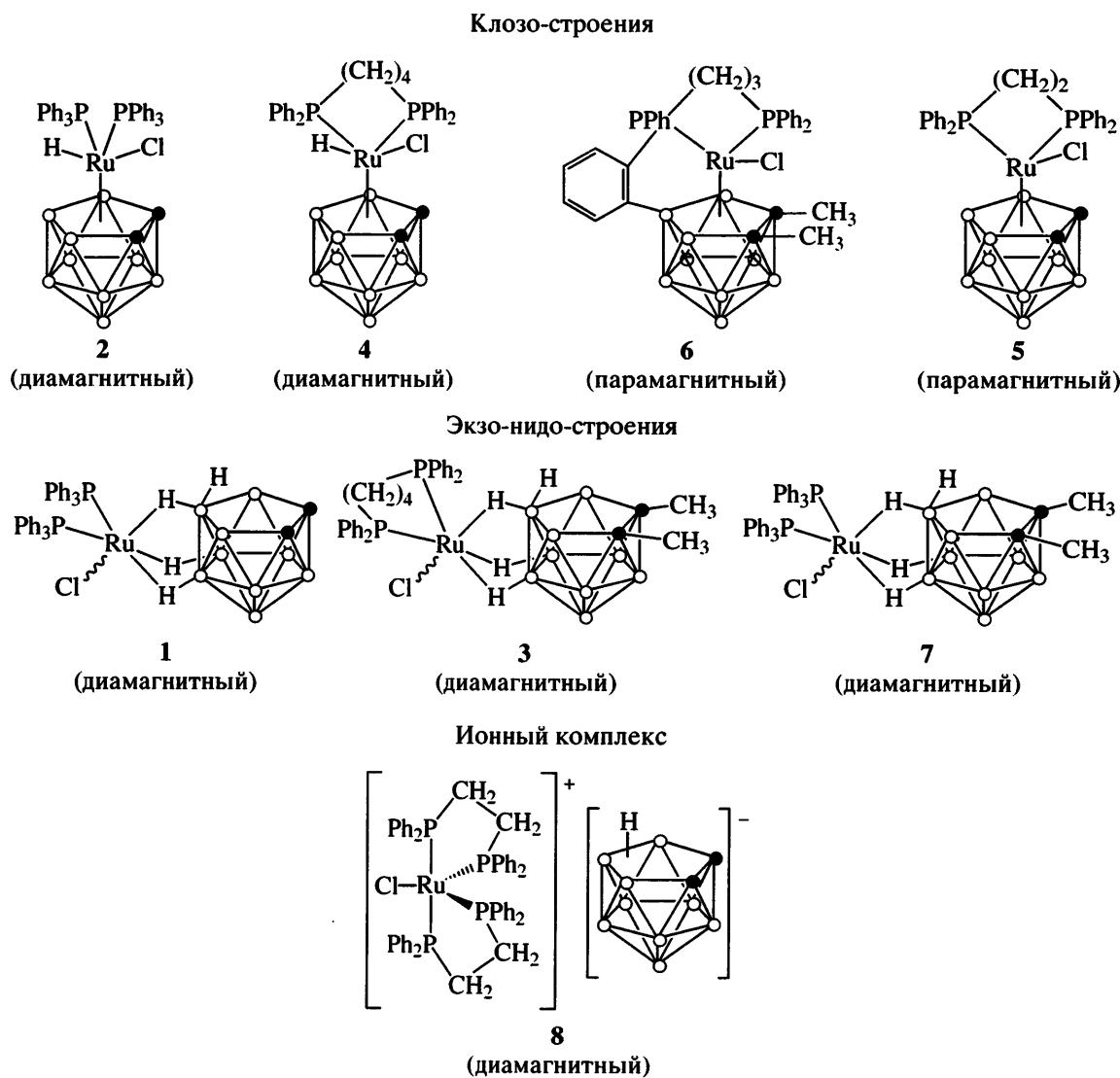


Рис. 3. Влияние лигандного окружения в комплексах меди на константы элементарных стадий в процессах АТРР [37].

дельной. При этом структура карборановых комплексов рутения (клозо- или экзо-нидо-) существенно влияет на кинетические параметры полимеризации MMA и стирола, а также на молекулярно-массовые характеристики образующихся полимеров.

Так, в случае проведения полимеризации MMA в условиях ATRP наибольшая конверсия наблюдается для диамагнитных экзо-нидо-комплексов с трифенилfosфиновыми лигандами (соединения 1 и 7): 94 и 98% соответственно.



Следует отметить, что полимеры, синтезированные с участием указанных экзо-нидо-комплексов рутения, характеризуются сравнительно высокими (для процессов контролируемой полимеризации) значениями M_n и M_w (табл. 1). В случае синтеза ПММА максимальные значения ММ наблюдаются именно при использовании рутена-карборана 3. Вместе с тем полидисперсность образцов, синтезированных с участием указанного комплекса, является достаточно высокой

(более 2.6). При использовании экзо-нидо-комплексов 1 и 7 значения коэффициентов полидисперсности образцов ПММА хотя и несколько ниже (табл. 1), но все же превышают "критический порог" (~1.5), характерный для процессов полимеризации, протекающих в режиме "живых" цепей. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о невысокой степени контроля при полимеризации метакриловых мономеров с использованием экзо-нидо-комплексов рутения.

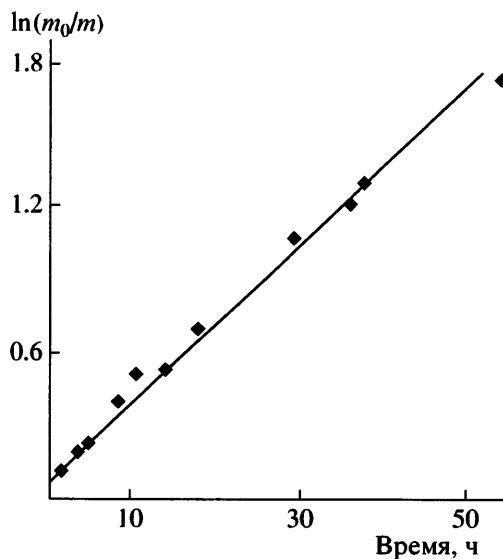


Рис. 4. Зависимость $\ln(m_0/m)$ от времени при полимеризации MMA в присутствии комплекса 4 и CCl_4 при 80°C .

При полимеризации стирола с участием исследуемых комплексов наиболее высокие значения ММ также наблюдаются в случае экзо-нидо-рутенакарборанов (табл. 1). Эти же соединения наиболее перспективны и с точки зрения глубины превращения мономера. В частности, при использовании соединений 1 и 3 полимеризация при 90°C протекает с конверсией, близкой к 100%. Синтезированные образцы характеризуются более низкими значениями коэффициентов полидисперсности (существенно меньше двух), чем макромолекулы ПММА, полученные с участием указанных рутенакарборанов.

Применение комплексов рутения, имеющих клозо-строение, позволяет синтезировать полимеры с существенно более узкими значениями коэффициентов полидисперсности (табл. 1). В частности, при использовании рутенакарборанов 4–6 параметр M_w/M_n не превышает 1.4. Для соединений 4 и 5 удается синтезировать узкодисперсные полимеры, для которых M_w/M_n лежит в интервале 1.23–1.25. Заметим, что ММ полимеров существенно ниже, чем при использовании экзо-нидо-комплексов, а также обычных радикальных инициаторов (типа ДАК и пероксидов), в случае которых ММ полиакрилатов колеблются от нескольких сотен тысяч до миллионов [38].

Поскольку рутенакарбораны, имеющие клозо-строение, наиболее перспективны в плане синтеза узкодисперсных полимеров, с использованием

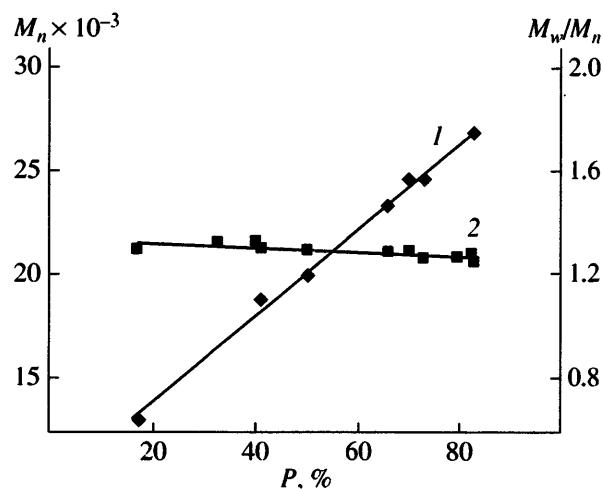


Рис. 5. Зависимость от конверсии среднечисленной молекулярной массы (1) и коэффициентов полидисперсности (2) образцов ПММА, синтезированных в присутствии комплекса 4 и CCl_4 при 80°C .

комплекса 4 нами были изучены кинетические особенности полимеризации MMA на указанных инициаторах.

Полимеризация протекает равномерно (без гель-эффекта) вплоть до глубоких конверсий (рис. 4). При этом, как следует из полученных данных, логарифмическая зависимость отношения начальной концентрации мономера к текущей $\ln(m_0/m)$ носит линейный характер, что свидетельствует об отсутствии процессов обрыва цепи и характерно для полимеризации, протекающей в режиме “живых” цепей. ММ полимера также линейно нарастает с конверсией (рис. 5). Причем значения коэффициентов полидисперсности несколько понижаются с конверсией, что также типично для процессов контролируемой радикальной полимеризации. Кривые молекулярно-массового распределения унимодальны, а мода последовательно сдвигается в высокомолекулярную область с ростом конверсии.

Образцы ПС, синтезированные с участием клозо-комплексов, имеют несколько большие значения коэффициентов полидисперсности (M_w/M_n изменяется в интервале 1.3–1.6 в зависимости от строения рутенакарборана). Однако указанные значения ниже, чем при использовании серосодержащих рутенакарборанов, имеющих клозо-строение [39], а сами значения ММ, напротив, существенно выше.

Таблица 2. Полимеризация MMA в присутствии карборановых комплексов рутения и ДАК как инициатора (механизм RATRP) ($T = 80^\circ\text{C}$, концентрация рутенакарборана 0.125 мол. % и ДАК 0.0625 мол. %)

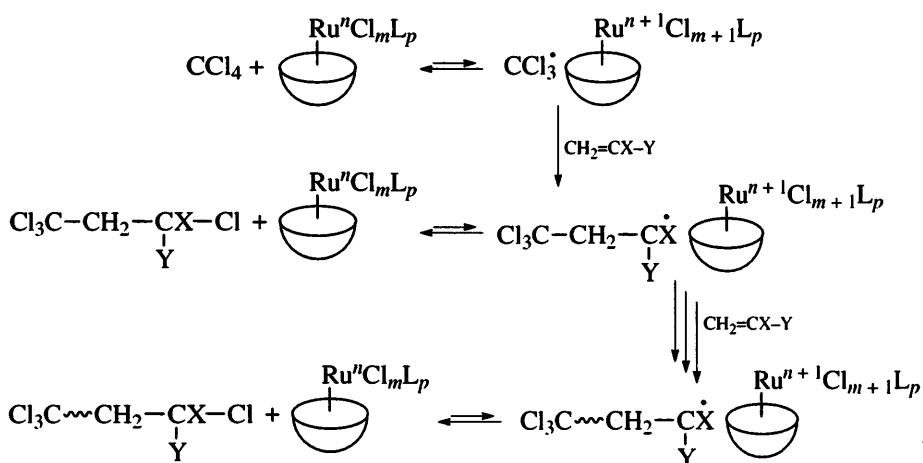
Комплекс, №	Предельная конверсия, %	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
1	77	378.2	117.5	3.2
2	65	213.4	102.5	2.1
4	56	205.7	128.6	1.6
5	34	65.6	45.9	1.4
6	78	314.5	142.2	2.2
7	98	1698.0	330.8	5.1
8	79	2011.0	228.8	8.8

На примере полимеризации стирола показано, что с ростом температуры увеличивается скорость полимеризации, уменьшается время достижения предельной конверсии и понижается ММ синтезируемого полимера. С практической точки зрения важно, что наряду с этим уменьшается полидисперсность образцов (табл. 1), что, вероятно, связано со смещением равновесия (9) в сторону образования "живых" цепей.

Интересно, что практически не наблюдаются различия в значениях коэффициентов полидисперсности образцов ПММА, полученных в присутствии 18 электронных диамагнитных и 17 электронных парамагнитных экзо-нидо-карборановых комплексов рутения (соединения 4 и 5). Напротив, влияние стерических факторов на стадию роста цепи и формирование макромолекулярных характеристик образцов весьма существенно. Так, введение двух метильных групп в

карборановый фрагмент металлокомплекса (соединения 1 и 7) приводит к некоторому росту M_w/M_n (табл. 1, 2). Сравнение полидисперсности ПММА, синтезированного в присутствии комплекса 2 и соединений 4 и 5, свидетельствует о том, что связывание фосфиновых лигандов метиленовыми фрагментами, вероятно, также создает благоприятные со стерической точки зрения условия для контроля роста полимерной цепи молекулой рутенакарборана, что в конечном итоге приводит к образованию узкодисперсного полимера ($M_w/M_n \leq 1.25$).

Полученные экспериментальные данные в совокупности с имеющимся литературным материалом по синтезу макромолекул в условиях ATRP и реакционной способности рутенакарборанов позволяют предложить следующую схему полимеризации виниловых мономеров в присутствии карборановых комплексов рутения и CCl_4 :



где $X = \text{H}, \text{CH}_3$; $Y = \text{Ph}, \text{COOCH}_3$; ---^2- – дикарболлид-дианион; $\sim\sim$ – полимерная цепь.

При синтезе макромолекул в условиях RATRP с использованием исследуемых комплексов и ДАК в качестве инициатора установлено, что полимеризация в указанном режиме менее эффективна, чем ATRP. В частности, конверсия, близкая к предельной, достигается только при использовании комплекса 7 (табл. 2). Как и в случае описанного выше процесса ATRP, наилучший контроль молекулярно-массовых характеристик наблюдается при введении в систему карбонатных комплексов рутения (4 и 5). Следует отметить, что в целом значения коэффициентов полидисперсности образцов ПММА, синтезированных в указанных выше условиях, несколько превышают аналогичные параметры полимеров, полученных в аналогичных температурных условиях в режиме ATRP (табл. 1). Вероятно, рост полидисперсности обусловлен протекающим в системе параллельно с "живым" процессом неконтролируемого синтеза макромолекул за счет обычного радикального инициирования в результате термического распада ДАК. В пользу этого предположения также свидетельствуют относительно высокие значения ММ синтезируемых полимеров (табл. 2); чем выше значения M_w , тем выше

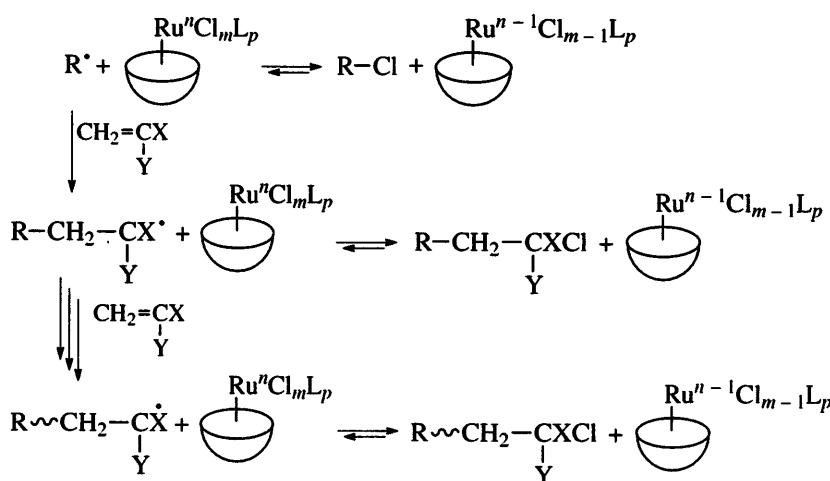
и значения коэффициентов полидисперсности. Так, в случае ионного комплекса 8, для которого значение $M_w > 2 \times 10^6$, а $M_w/M_n > 8.7$.

Установленные нами закономерности полимеризации виниловых мономеров в присутствии рутенакарборанов достаточно хорошо коррелируют с известными литературными данными по RATRP-полимеризации олефиновых мономеров [4, 32, 35], в случае которых в качестве эффективных регуляторов полимеризации используют соединения переходных металлов в высших степенях окисления.

На основании полученных экспериментальных данных и анализа известного литературного материала [4, 5, 35] логично предположить, что в присутствии ДАК первоначально имеет место генерирование радикалов за счет термического распада инициатора:



Далее происходит взаимодействие радикала инициатора R^\bullet с рутенакарбораном, и полимеризация протекает по схеме



Таким образом, предложенные комплексы рутения с карбонатными лигандами являются оригинальными и эффективными катализаторами контролируемого синтеза макромолекул по механизмам ATRP и RATRP. При этом лигандное окружение металла в комплексах оказывает бо-

лье существенное влияние на процесс полимеризации, чем его степень окисления и электронная конфигурация [40].

Предложенные нами катализаторы ATRP на основе рутенакарборанов выгодно отличаются от известных катализаторов на основе циклопен-

тадиенильных производных рутения [5, 35] как более высокой скоростью протекания процесса и относительно низкой полидисперсностью образующихся полимеров, так и отсутствием необходимости использования в качестве сокатализаторов легко гидролизующихся алкоголятов алюминия.

Одним из серьезных недостатков использования рутенакарборанов в контролируемом синтезе макромолекул, несомненно, является их высокая себестоимость. В этом отношении в плане разработки новых эффективных катализаторов полимеризационных процессов значительно больший интерес представляют комплексы на основе никеля – металла, соединения которого активно используют в различных каталитических процессах, в том числе в реакциях с участием непредельных соединений.

Нами для проведения контролируемой радикальной полимеризации широкого круга виниловых мономеров предложено использовать оригинальные инициирующие системы на основе доступного дибромида бис(трифенилфосфин)никеля и арилгалогенидов. Композиции такого типа в последние годы активно применяются в органическом синтезе для проведения реакций гомо- и кросс-сочетания, известных как реакция Хека [41].

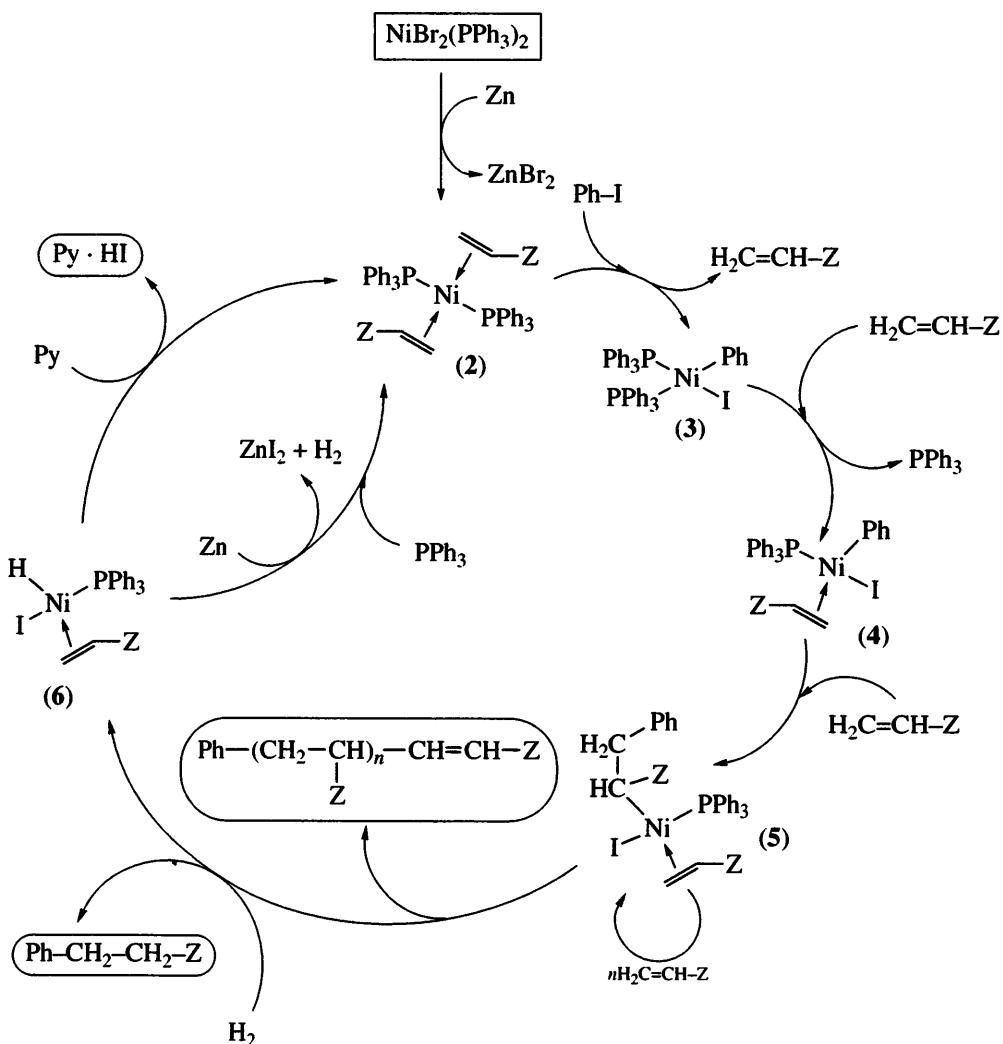
Установлено, что инициирующие системы на основе йодбензола и дибромида бис(трифенилфосфин)никеля в присутствии цинковой пыли способны эффективно инициировать полимеризацию стирола и MMA в широком диапазоне температур от -5 до $+70^{\circ}\text{C}$ [42]. Известно [38], что при синтезе ПММА с применением обычных радикальных инициаторов самопроизвольное ускорение, приводящее к спонтанному увеличению скорости полимеризации, а следовательно, и к неконтролируемому росту ММ, наблюдается уже при конверсии 30%. Одна из отличительных особенностей исследованных нами процессов – равномерное (без гель-эффекта) протекание полимеризации вплоть до высоких конверсий [42]. Указанный факт, как и возможность синтеза мак-

ромолекул с высокой конверсией в широком диапазоне температур, представляет несомненный интерес для практического применения.

Исследование раздельного влияния компонентов инициирующей системы (PhI , Zn и $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$) показало, что по отдельности они не вызывают полимеризацию MMA и стирола. Интересно, что введение ацетонитрила как комплексообразующего агента значительно понижает скорость полимеризации – за 12 ч предельная конверсия не превышает 6%.

Особенностью полимеризации виниловых мономеров на исследуемых инициаторах является тот факт, что скорость полимеризации стирола оказалась несколько выше в сравнимых условиях, чем скорость полимеризации MMA [42]. Как известно [38], при использовании традиционных радикальных инициаторов (азосоединений и пероксидов) акриловые и метакриловые мономеры проявляют гораздо большую активность в полимеризационных процессах, чем стирол. Результаты исследования полимеризации стирола в присутствии MMA на никельсодержащих инициаторах, напротив, свидетельствуют о снижении скорости образования макромолекул при введении в систему метакрилового мономера. Не исключено, что отмеченные особенности полимеризации MMA и стирола на никельсодержащих катализаторах связаны с различной координационной способностью указанных непредельных соединений по отношению к атому переходного металла.

Полученные экспериментальные результаты, а также литературные данные о реакционной способности галогенсодержащих комплексов никеля, в частности в реакциях гомо- и кросс-сочетания [41, 43, 44], позволяют предположить следующую схему инициирования в присутствии изученных систем:



В результате взаимодействия цинка с $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2$ происходит синтез *in situ* комплекса нульвалентного никеля 2, который окислительно присоединяет йодбензол с образованием комплекса 3. Этот комплекс неустойчив и способен к гомолитической диссоциации с генерированием фенильных радикалов, и, следовательно, к инициированию полимеризации. Фенильные радикалы активно инициируют полимеризацию, при этом образующиеся в системе растущие макрорадикалы P_n^{\bullet} способны обратимо присоединяться к атому никеля (комплекс 5). Обратимое взаимодействие радикала роста с соединением одновалентного никеля препятствует бимолекулярному обрыву и спонтанному росту ММ с конверсией, обусловливая контроль роста полимерной цепи в условиях радикального инициирования.

Косвенным подтверждением непосредственного участия никелевых комплексов в стадии роста цепи является тот факт, что высаждаемые полимеры слегка окрашены, причем начальная красная окраска впоследствии переходит в зеленую в момент вскрытия ампулы (вероятно, из-за окисления никелевых центров). Как отмечено выше, прямым доказательством участия цинка в процессе инициирования полимеризация служит тот факт, что без цинковой пыли образование полимера практически не происходит, поскольку $\text{Ni}(\text{II})$ непосредственно не реагирует с PhI .

На примере мономерной пары стирол–метилметакрилат нами показано, что никельсодержащие катализаторы оказывают активное влияние на зависимость состава сополимеров от состава мономерной смеси (рис. 6). Кроме того, введение в полимеризат комплексов никеля способствует

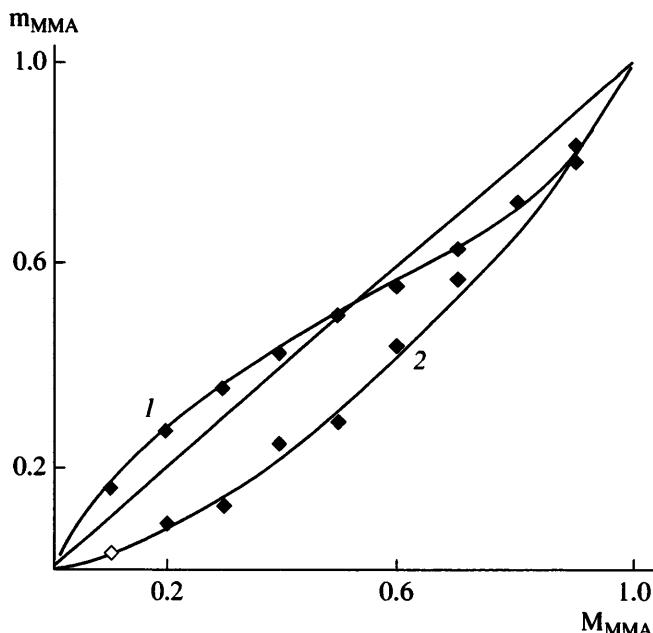


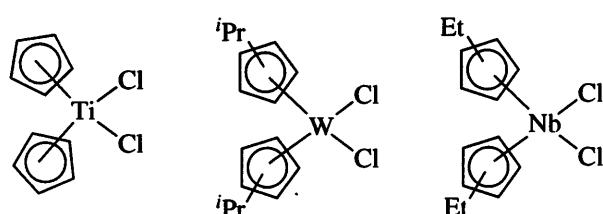
Рис. 6. Кривые состава сополимеров стирол–ММА, полученных при 70°C. Инициатор: 1 – ДАК (1 мол. %), 2 – комплексный никельсодержащий инициатор $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ (5 мол. %) + Zn (8 мол. %) + $\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$ (10 мол. %).

некоторому повышению синдиотактичности ПММА, синтезированного с их участием [48]. Аналогичные закономерности наблюдаются и при полимеризации MMA в присутствии дигалогенида [1,2-бис(дифенилфосфино)этан]никеля(II).

Таким образом, нами предложены оригинальные катализитические композиции на основе дигалогенида бис(трифенилфосфина)никеля и йодобензола, которые в присутствии цинковой пыли способны эффективно инициировать полимеризацию виниловых мономеров в широком диапазоне температур ($-5\ldots+70^\circ\text{C}$); при этом они оказывают активное влияние не только на молекулярно-массовые характеристики макромолекул, но и позволяют регулировать состав сополимеров и отчасти их структуру. Указанный температурный интервал, соответствующий условиям промышленного синтеза полимеров, а также отсутствие необходимости использования легко гидролизующихся и неудобных в работе алкооксидов алюминия в качестве сокатализаторов выгодно отличает перечисленные выше инициаторы от известных аналогов на основе комплексов никеля, предложенных в работах Otsu [45] и Sawamoto [46]. Кроме того, учитывая особую активность никеля в катали-

тических процессах с участием олефинов [47], разработанные нами инициаторы-регуляторы (или аналогичные им системы) на основе соединений никеля могут представлять несомненный интерес в плане синтеза блок-сополимеров на основе виниловых мономеров и алканов.

Наряду с комплексами никеля несомненный интерес в плане влияния на закономерности синтеза макромолекул в условиях радикального инициирования представляют соединения титана и его аналогов, которые являются эффективными компонентами каталитических систем Циглера–Натта [10, 27, 38]. В этой связи нами проанализированы особенности полимеризации виниловых мономеров в присутствии циклопентадиенильных комплексов титана, вольфрама и ниobia:

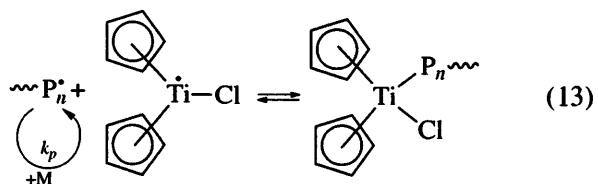
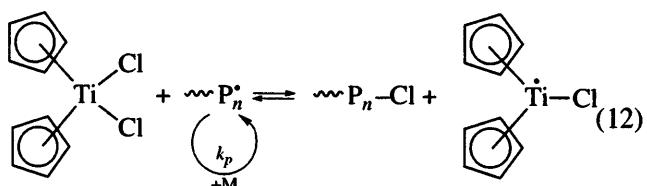


На примере MMA и стирола установлено, что дихлориды циклопентадиенильных производных указанных элементов способны эффективно регулировать кинетические параметры полимеризации виниловых мономеров, а также молекулярно-массовые характеристики соответствующих полимеров (рис. 7). Так, процессы гомо- и сополимеризации виниловых мономеров в присутствии названных металлокомплексов протекают без гель-эффекта и характеризуются линейным ростом ММ с конверсией.

В отличие от комплексов никеля производные титана не оказывают заметного влияния на состав сополимера [49]. Вместе с тем их введение в полимеризационную систему приводит к некоторому повышению синдиотактичности ПММА [50, 51]. Данный эффект особенно заметен в случае кремнийсодержащих производных титана с жестко фиксированной структурой [52].

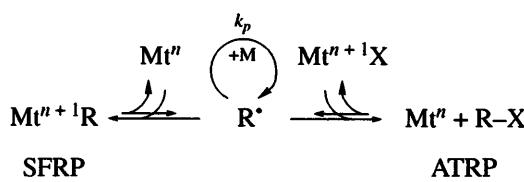
Результаты исследования указанных систем с использованием метода ЭПР и квантово-химического моделирования свидетельствуют о том, что при полимеризации в присутствии соединений ти-

тана имеет место обратимое окисление–восстановление Cp_2TiCl_2 в Cp_2TiCl по схеме [49, 50]



Таким образом, в данном случае полимеризация протекает по типичной схеме ATRP [49, 50, 53, 54].

Отличительной особенностью циклопентадиенильных производных ниобия является наличие как вакантных орбиталей у атома металла и связанной с этим способности достаточно легко изменять степень окисления, так и неспаренного электрона. В зависимости от условий процесс контролируемой радикальной полимеризации может протекать либо по механизму SFRP, либо ATRP [53]:



Многочисленные литературные данные свидетельствуют о том, что процессы контролируемой радикальной полимеризации в присутствии МОС в зависимости от строения атома металла, входящего в его состав, а в ряде случаев и его лигандного окружения, реально могут протекать как по механизму ATRP, так и SFRP [32]:

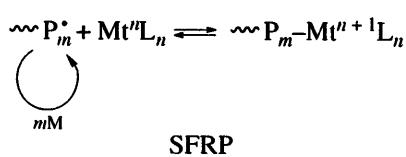
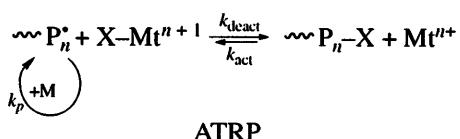


Рис. 7. Влияние циклопентадиенильных производных титана, ниобия и вольфрама на молекулярно-массовые характеристики макромолекул и кинетику полимеризации MMA. Инициатор ДАК (0.1 мол. %), $T = 70^\circ\text{C}$. а – зависимость от конверсии средневязкостной (1) и среднечисленной (2) молекулярной массы ПММА, синтезированного с участием $(i\text{-PrCp})_2\text{WCl}_2$ (0.1 мол. %), от конверсии; б – зависимость от конверсии среднечисленной молекулярной массы ПММА, синтезированного без добавок Cp_2TiCl (1) и с участием Cp_2TiCl (0.2 мол. %) (2); в – дифференциальные кинетические кривые полимеризации MMA без (1) и в присутствии 0.05 (2) и 0.1 мол. % $(Et\text{Cp})_2\text{NbCl}_2$ (3).

Действительно, как было показано выше, еще до установления фундаментальных основ ATRP было известно, что комплексы переходных металлов способны регулировать концентрацию свободных радикалов в системе, а следовательно, и рост цепи в процессах радикальной полимеризации (уравнение (1)). Фактически взаимодействие радикала роста с металлокомплексом можно рассматривать как частный случай реакции обратимого присоединения–отщепления. В этом случае само металлоорганическое соединение, подобно стабильным нитроксильным радикалам и их аналогам, выступает в качестве обратимой спиновой ловушки для свободных радикалов (уравнение (4)). При таком подходе к анализу особенностей радикальных процессов возможность протекания контролируемого синтеза макромолекул в присутствии металлокомплексов оказывается непосредственно связанной с величиной энергии диссоциации связи, образующейся на промежуточной стадии процесса между МОС и радикалом (связи металл–углерод).

Если связь металл–углерод слишком слабая, то металлокомплекс имеет недостаточную способность улавливать радикал и удерживать его в своей координационной сфере. В результате в системе создается относительно высокая концентрация радикалов, что влечет за собой высокую вероятность бимолекулярного обрыва цепи и слабый контроль за стадией роста цепи.

Если же реализуется другая крайность, и образующаяся связь металл–углерод слишком прочная, то равновесие смещается в сторону образования устойчивого комплекса $[~P_m \cdots MtL_n]$. Подавляющее большинство свободных радикалов оказывается необратимо связанными, и процесс радикальной полимеризации фактически необратимо ингибируется.

Наконец, если реализуется промежуточный вариант, при котором связь между атомом металла и радикалом достаточно лабильная, то при правильном подборе условий, в том числе температурных, возможно осуществление контролируемой радикальной полимеризации.

Указанные рассуждения справедливы в том случае, когда в системе нет атомов галогена и невозможно протекание процесса по механизму ATRP. Если проанализировать систему, в которой в координационной сфере атома металла на-

ходится галоген и для которой будет возможна полимеризация по механизму ATRP, то в данном случае ситуация будет зависеть от величины ΔH_{ATRP} . Если эта величина слишком мала или наоборот очень большая, то количество свободных радикалов, образующихся в системе, будет соответственно слишком низким или высоким. Как следствие, степень контроля стадии роста цепи будет недостаточной.

Самый простой случай, когда величина ΔH_{ATRP} очень высокая. Тогда поскольку концентрация свободных радикалов будет очень низкой, полимеризация практически не пойдет. Фактически процесс будет заингибиран.

Другой случай (рис. 8а), когда ΔH_{ATRP} очень низкая, свободные радикалы не будут эффективно захвачены, и единственное возможное регулирование их концентрации может быть обеспечено равновесием механизма SFRP или OMRP – термин, введенный R. Poli для характеристики процессов SFRP, протекающих с участием МОС [32]. Если ΔH_{OMRP} также очень низкая, то эффективный захват радикалов невозможен. Поэтому процесс пойдет по механизму обычной неконтролируемой полимеризации. В случае противоположной крайности (ΔH_{OMRP} очень высокая) все радикалы будут необратимо захвачены металлокомплексом. Процесс полимеризации будет заингибиран. Наконец, оптимальный вариант – если ΔH_{OMRP} имеет некоторое среднее оптимальное значение, которое позволяет обеспечить контроль концентрации радикалов в ходе процесса полимеризации. В этом случае полимеризация протекает в контролируемом режиме.

Наконец, если ΔH_{ATRP} имеет некоторое оптимальное значение, то также возможно несколько вариантов (рис. 8б). Либо ΔH_{OMRP} слишком мала и захват радикалов фактически не происходит и реализуется контролируемый синтез макромолекул по механизму ATRP, либо эта величина слишком большая. Тогда захват радикалов металлокомплексом будет необратимым. Концентрация радикалов значительно уменьшается, и процесс полимеризации фактически не идет вообще (ингибируется). Наконец, если ΔH_{OMRP} имеет некое оптимальное значение, то полимеризация может одновременно протекать по механизму ATRP и по механизму OMRP.

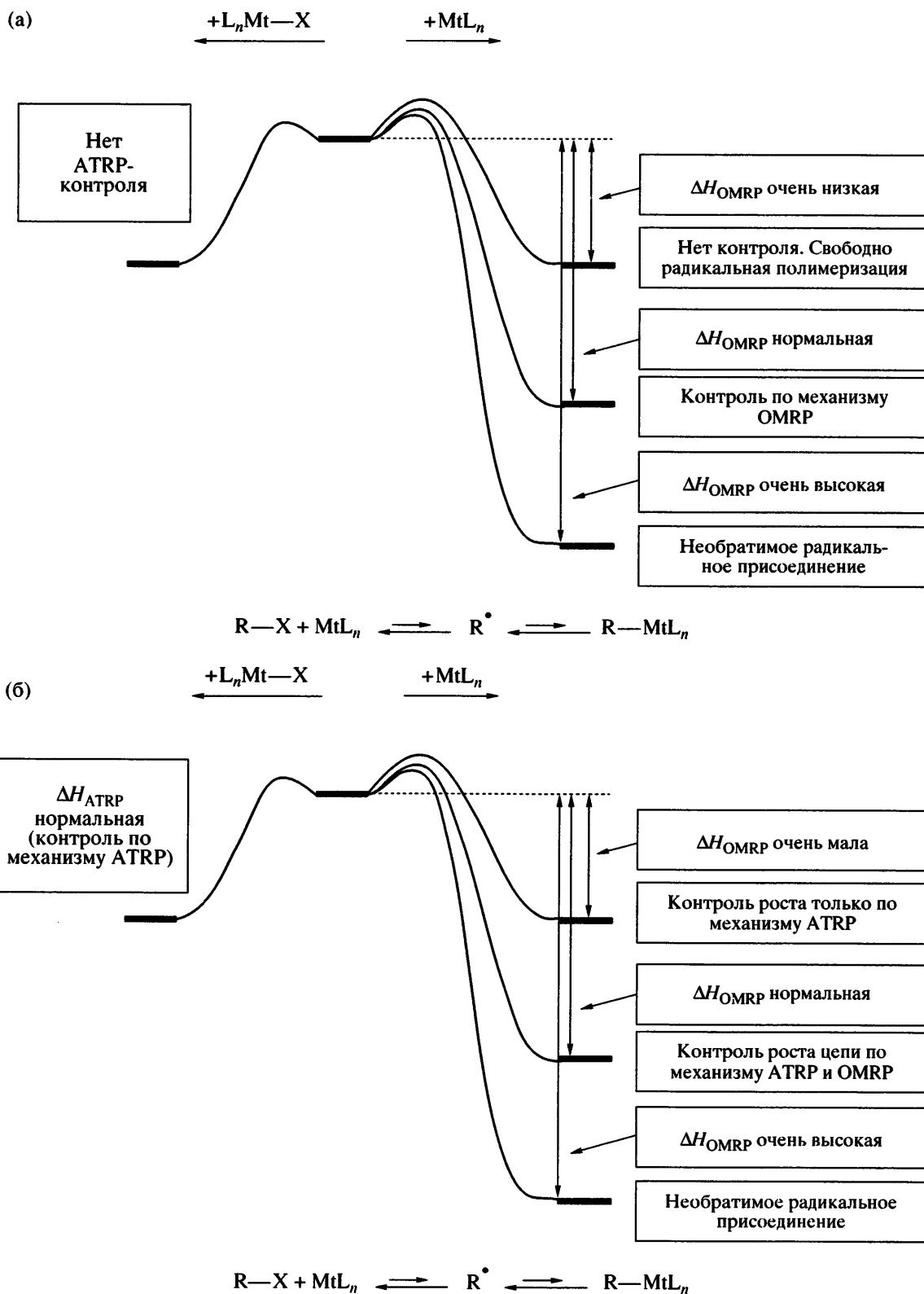
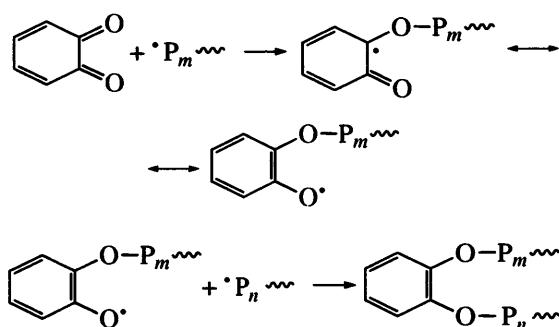


Рис. 8. Термодинамические особенности протекания реакций в процессах радикальной полимеризации с участием металлоорганических соединений: а – возможные направления протекания процесса синтеза макромолекул в случае, когда ΔH_{ATRP} имеет очень низкие значения; б – возможные направления процесса в случае, когда значение ΔH_{ATRP} оптимально соответствует условиям контролируемого синтеза макромолекул.

Нами проведено квантово-химическое моделирование процессов радикальной полимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии циклопентадиенильных производных титана, циркония, гафния, ванадия, хрома, ниобия, молибдена и ряда других металлов [54]. Показано, что металлокомплексы молибдена, хрома, ванадия и титана наиболее перспективны как регуляторы роста цепи среди соединений этого типа.

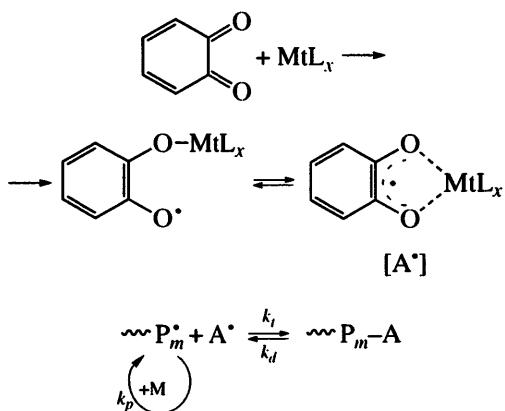
ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫЕ ХИНОНЫ КАК РЕГУЛЯТОРЫ РОСТА ЦЕПИ (Quinone Transfer Radical Polymerization)

Как показано выше, металлокомплексы наряду со стабильными радикалами можно рассматривать как обратимые ловушки радикалов роста. Еще одним примером такого типа соединений можно считать хиноны, которые традиционно рассматривали как ингибиторы радикальных процессов [3, 25]:



(P_m, P_n – радикалы роста).

Нами установлено, что металлокомплексы на основе пространственно затрудненных *ортого*-хинонов способны контролировать рост цепи по механизму SFRP [55–57]:



(MtL_x – металлоорганическое соединение).

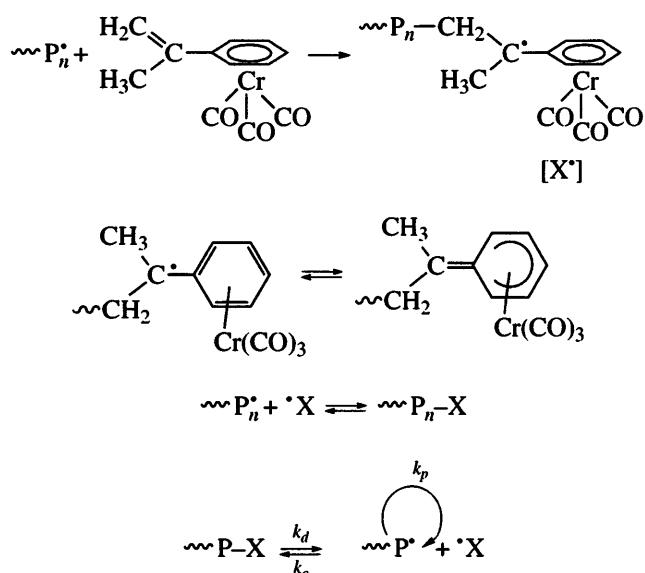
В частности, в присутствии алкильных производных бора, алюминия, олова и ряда других элементов [55–59] 3,5-ди-*трет*-бутилхинон-1,2 способен выполнять функцию инициатора и регулятора роста цепи при полимеризации широкого круга виниловых мономеров. При этом полимеризация MMA и стирола протекает без гель-эффекта и характеризуется линейным ростом ММ с конверсией. Методом ЭПР установлено, что в мономерной среде используемый бискатехолатный комплекс способен акцептировать и элиминировать растущие макрорадикалы. Обратимое акцептирование–элиминирование радикалов роста металлокомплексом обуславливает возможность целенаправленного регулирования времени жизни полимерной цепи. Кроме того, на примере бис-(3,6-ди-*трет*-бутилкатехолат)олова (IV) показана возможность синтеза привитых и блок-сополимеров с участием указанных систем, что служит неопровергнутым доказательством протекания процесса полимеризации в режиме “живых” цепей [57]. Процессы такого типа фактически можно рассматривать как один из вариантов контролируемого синтеза макромолекул – Quinone Transfer Radical Polymerization [60, 61].

МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ МОНОМЕРЫ – НОВЫЙ КЛАСС РЕГУЛЯТОРОВ РОСТА ЦЕПИ

Как указано выше, в последнее десятилетие большое внимание привлекают исследования в области радикальной полимеризации, в которых образование стабильных радикалов, регулирующих рост цепи, происходит непосредственно в полимеризационной системе (*in situ*) [32, 33, 62]. В этом случае полимеризация протекает в более мягком температурном режиме (50–90°C), чем при использовании стабильных радикалов, вводимых в полимеризационную систему “извне”, и с более высокой скоростью.

В плане дальнейшего развития указанного направления для управления ростом полимерной цепи в качестве регулирующей добавки нами предложено использовать металлосодержащие мономеры, в частности аренхромтрикарбонильные комплексы с кратной связью: α -метилстиролхромтрикарбонил, дифенилбутадиенхромтрикарбонил, стильбенхромтрикарбонил и т.д. [63–65].

Методом ЭПР установлено, что при взаимодействии указанных металлокомплексов с радикалом, образующимся при распаде инициатора, или растущим макрорадикалом происходит образование пространственно затрудненного металлосодержащего радикала, стабилизированного аренхромтрикарбонильным фрагментом, который в дальнейшем способен контролировать рост полимерной цепи по механизму SFRP:



($\sim \text{P}^\bullet$ – макрорадикал роста, k_d – константа скорости диссоциации аддукта, k_c – константа скорости рекомбинации, k_p – константа скорости роста).

Относительно высокая стабильность радикала X^\bullet обусловлена значительной делокализацией неспаренного электрона благодаря наличию аренхромтрикарбонильного фрагмента в его составе, что характерно для органических комплексов переходных металлов. Использование такого стабильного металлосодержащего радикала для проведения безгелевой полимеризации виниловых мономеров является оригинальным и перспективным с практической точки зрения, поскольку процесс осуществляется при 70°C с относительно высокой скоростью [66].

Исследование кинетики радикальной полимеризации MMA, бутилакрилата и стирола, а также молекулярно-массовых характеристик ПММА и ПС, полученных в присутствии аренхромтрикарбонильных комплексов, показало, что указанные соединения, действительно, способны регулировать рост полимерной цепи в сравнительно мягком температурном режиме (50 – 70°C). При этом

полимеризация протекает без гель-эффекта, кривые ММР унимодальны, и мода последовательно сдвигается в высокомолекулярную область с увеличением конверсии. Одновременно наблюдается линейная зависимость ММ с повышением конверсии.

Однако на стадиях глубокого превращения (более 50%) происходит рост коэффициентов полидисперсности полимеров (до 2.0 и выше). Это связано с тем, что в указанных системах наряду с контролируемым процессом частично реализуется бимолекулярный обрыв цепей, приводящий к образованию “мертвого” полимера и соответствующему увеличению полидисперсности. Указанный вывод подтверждает и анализ кривых ММР образцов, синтезированных в присутствии низких концентраций металлосодержащих мономеров. В частности, при полимеризации MMA и стирола с увеличением конверсии заметно некоторое уширение кривых ММР. Следует отметить, что аналогичные закономерности при радикальной полимеризации виниловых мономеров наблюдали при использовании в качестве регуляторов роста цепи пространственно затрудненного трифенилметильного радикала и его аналогов [8, 9]. Кроме того, при применении металлосодержащих мономеров в качестве регуляторов роста цепи нельзя также исключить и их возможное встраивание в полимерную цепь. Это приводит к снижению концентрации регулирующей добавки в системе и повышению полидисперсности синтезированных образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, нами предложены новые оригинальные подходы к управлению ростом полимерной цепи в условиях радикального инициирования, связанные с использованием металлокомплексов, в том числе металлосодержащих мономеров. При этом показана возможность целенаправленного и эффективного влияния на реакционную способность растущих макрорадикалов путем координационного взаимодействия последних с металлоорганическими соединениями, в том числе стабильными металлосодержащими радикалами. В ряде случаев отличительной особенностью предложенных нами регуляторов роста цепи является образование реакционных центров, управляющих синтезом макромолекул, непосредственно в процессе синтеза (*in situ*).

При этом комплексы переходных металлов в зависимости от электронного строения атома металла и лигандного окружения способны регулировать рост цепи как по механизму ATRP, так и SFRP, фактически выступая в качестве своеобразных обратимых спиновых ловушек для радикальных частиц, включая растущие макрорадикалы.

Полимеризация протекает в относительно мягких температурных режимах, соответствующих условиям промышленного синтеза полимеров, и характеризуется сравнительно высокими скоростями, достаточно высокой конверсией мономеров и относительно низкой полидисперсностью получающихся гомо- и сополимеров, что открывает определенные перспективы для их практического применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-12017-офи).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Proc. 41 Macromolecular IUPAC Symposium. World Polymer Congress IUPAC MACRO 2006. Rio de Janeiro, Brazil, 2006.
2. Odian G. Principles of Polymerization. New York: Wiley, 2004.
3. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
4. Matyjaszewski K. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 9. P. 2921.
5. Kamigaito M., Ando I., Sawamoto M. // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 12. P. 3689.
6. Гришин Д.Ф., Семеновичева Л.Л. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 486.
7. Hawker C.J., Bosman A.W., Harth E. // Chem. Rev. 2001. № 101. P. 3661.
8. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43. № 9. С. 1689.
9. Королев Г.В., Марченко А.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 447.
10. Якиманский А.В. // Высокомолек. соед. С. 2005. Т. 47. № 5. С. 1241.
11. Матковский П.Е. Радикальные стадии в реакциях комплексных металлоорганических и металлоорганических катализаторов и их роль в полимеризации. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2003.
12. Grishin D.F., Moikin A.A., Semyonycheva L.L., Kolyakina E.V. // Polimery. 2000. V. 35. № 6. P. 860.
13. Гришин Д.Ф., Додонов В.А., Золотова О.Ю., Черкасов В.К. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 33.
14. Grishin D.F., Moykin A.A. // Proc. Free Radical Polymerization. Genua, 1996. P. 47.
15. Игнатов С.К., Разуваев А.Г., Гришин Д.Ф., Кузнеццов М.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 10. С. 1587.
16. Гришин Д.Ф., Ващуринова С.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 8. С. 1236.
17. Додонов В.А., Гришин Д.Ф., Аксенова И.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 12. С. 2070.
18. Гришин Д.Ф., Размаев П.С. // Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. № 8. С. 47.
19. Булгакова С.А., Смирнова Л.А., Семчиков Ю.Д., Князева Т.Е., Модева Ш.И. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 9. С. 691.
20. Гришин Д.Ф., Мойкин А.А. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 11. С. 1909.
21. Гришин Д.Ф., Радбиль А.Б., Радбиль Т.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1254.
22. Гришин Д.Ф., Захарова Т.В. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 7. С. 18.
23. Гришин Д.Ф., Додонов В.А., Бобина Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 4. С. 41.
24. Копылова Н.А., Кабанова Е.Г., Яблокова Н.В., Семчиков Ю.Д., Пузанкова В.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 301.
25. Moad G., Solomon D. The Chemistry of Free Radical Polymerization. London: Elsevier, 1995.
26. Гришин Д.Ф., Жислина В.Б. // Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. № 1. С. 47.
27. Тертерян Р.А. // Итоги науки и техники. М.: ВИНИТИ, 1986. С. 96.
28. Додонов В.А., Гришин Д.Ф. А.с. 17000109 СССР // Б.И. 1991. № 47. С. 97.
29. Гришин Д.Ф., Додонов В.А. // Пласт. массы. 1992. № 2. С. 5.
30. Зильберман Е.Н. Получение и свойства поливинилхлорида. М.: Химия, 1968.

31. Гришин Д.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1574.
32. Poli R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45. № 10. P. 5058.
33. Matyjaszewski K. Controlled/Living Radical Polymerization. Oxford: Oxford Univ. Press, 2000.
34. Wang J.S., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 23. P. 7901.
35. Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., Higashimura T. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 8. P. 1721.
36. Kharasch M.S., Jensen E.V., Urry W.H. // Science. 1945. V. 102. № 1. P. 128.
37. Tang W., Matyjaszewski K. // Macromolecules. 2006. V. 39. P. 4953.
38. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1985.
39. Tutusaus O., Delfosse S., Simal F., Demonceau A., Noels A.F., Nunes R., Vinas C., Teixidor F. // Inorg. Chem. Commun. 2002. № 5. P. 941.
40. Колякина Е.В., Гришин И.Д., Чередилин Д.Н., Долгушин Ф.М., Чижевский И.Т., Гришин Д.Ф. // Изв. РАН. Сер. хим. 2006. № 1. С. 85.
41. Dieck H.A., Heck R.F. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 1133.
42. Гришин Д.Ф., Валетова Н.Б., Ильичев И.С., Прокудина Е.В., Маркелов А.А., Белецкая И.П. // Изв. РАН. Сер. хим. 2006. № 11. С. 2027.
43. Lebedev S.A., Lopatina V.S., Petrov E.S., Belyetskaya I.P. // J. Organomet. Chem. 1988. V. 344. P. 253.
44. Feng C., Nandi M., Sambaiah T., Cheng C.-H. // J. Org. Chem. 1999. V. 64. P. 3538.
45. Otsu T. // J. Polym. Sci. A. 2000. V. 38. P. 2121.
46. Uegaki H., Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto M. // Macromolecules. 1998. V. 31. P. 6756.
47. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академ-книга, 2004.
48. Валетова Н.Б., Ильичев И.С., Гришин Д.Ф. // Тез. докл. Четвертой Всероссийской Каргинской конференции. М., 2007. Т. 2. С. 75.
49. Гришин Д.Ф., Щепалов А.А., Телегина Е.В., Игнатов С.К., Разуваев А.Г., Семенычева Л.Л. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 6. С. 943.
50. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Телегина Е.В., Смирнов А.С., Неводчиков В.И. // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 2. С. 482.
51. Пузин Ю.И., Прокудина Е.М., Юмагулова Р.Х., Мусухов Р.Р., Монаков Ю.Б. // Докл. РАН. 2002. Т. 386. № 1. С. 69.
52. Delgado A.R., Mariott W.R., Chen E.Y.-X. // Macromolecules. 2004. V. 37. № 9. P. 3092.
53. Grishin D.F., Ignatov S.K., Shchepalov A.A., Razuvayev A.G. // Appl. Organomet. Chem. 2004. V. 18. P. 271.
54. Щепалов А.А. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород: Нижегородский гос. ун-т, 2006.
55. Grishin D.F., Moykin A.A. // Mendeleev Commun. 1999. № 1. P. 34.
56. Гришин Д.Ф., Щепалов А.А., Черкасов В.К. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 9. С. 1604.
57. Ваганова Л.Б., Колякина Е.В., Пискунов А.В., Черкасов В.К., Гришин Д.Ф. // Тез. докл. Четвертой Всероссийской Каргинской конференции. М., 2007. Т. 2. С. 73.
58. Копылова Н.А., Спирин С.Г., Черкасов В.К., Крашилина А.В., Семчиков Ю.Д., Абакумов Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 6. С. 1082.
59. Шаменкова О.А., Копылова Н.А., Семчиков Ю.Д., Курский Ю.А., Черкасов В.К., Абакумов Г.А. // Высокомол. соед. Б. 2005. Т. 47. № 11. С. 2045.
60. Caille J. R., Debuigne A., Jérôme R. // Macromolecules. 2005. Т. 38. № 1. P. 27.
61. Caille J.R., Debuigne A., Jérôme R. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2005. V. 43. № 13. P. 2723.
62. Семенычева Л.Л., Гришин Д.Ф. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 6. С. 881.
63. Grishin D.F., Semyonycheva L.L., Artemov A.N., Telenga E.V., Valetova N.B., Illichev I.S. // Appl. Organomet. Chem. 2003. V. 17. P. 717.
64. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л., Телегина Е.В., Черкасов В.К. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 2. С. 211.
65. Гришин Д.Ф., Валетова Н.Б., Ильичев И.С., Семенычева Л.Л., Артемов А.Н., Сазонова Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 6. С. 1029.
66. Гришин Д.Ф., Валетова Н.Б., Семенычева Л.Л., Ильичев И.С. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 8. С. 1349.

Organometallic Compounds As Reversible Spin Scavengers and Chain Growth Regulators in Free-Radical Polymerization Processes

D. F. Grishin

*Research Institute of Chemistry, Lobachevskii Nizhni Novgorod State University,
pr. Gagarina 23/5, Nizhni Novgorod, 603950 Russia*
e-mail: grishin@ichem.unn.ru

Abstract—Approaches for control over polymer chain growth under radical initiation conditions with the use of organometallic compounds are considered. The effect of metallococomplexes on the kinetic parameters of polymerization, the molecular-mass characteristics of macromolecules, and the structure and composition of the copolymers has been analyzed by the example of specific compounds. It has been shown that, in some cases, transition-metal complexes may be regarded as reversible scavengers of radicals and efficient agents of controlled free-radical polymerization. The main pathways of interaction of propagation radicals with organometallic compounds, including the reversible acceptance of macroradicals by metallococomplexes, have been estimated.