

## МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2-ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОКСОКОМПЛЕКСА ВАНАДИЯ(IV)

© 2019 г. С. Н. Холуйская<sup>1\*</sup>, А. А. Гриднев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова, Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: s\_n\_khol@mail.ru

Поступила в редакцию 12.04.2018;

после доработки 31.10.2018;

принята в печать 21.11.2018

Обнаружена высокая каталитическая активность комплекса оксованадия(IV) с диметилсульфоксидом в реакции полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА), причем с высокой селективностью по мономеру. Комплекс оксованадия(IV) с диметилсульфоксидом не вызывает полимеризацию других мономеров, в том числе других метакрилатов. С помощью ЯМР на ядрах <sup>13</sup>C установлена карбоцепная структура полимерного ГЭМА. Получаемый поли-ГЭМА имеет узкое, унимодальное молекулярно-массовое распределение. Установлено, что полимеризация имеет каталитический характер. Предложен координационный механизм с участием комплекса ванадия.

*Ключевые слова:* 2-гидроксиэтилметакрилат, координационная полимеризация, ванадий.

**DOI:** 10.1134/S0207401X19040058

### ВВЕДЕНИЕ

2-Гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА) принадлежит к важному классу мономеров – (мет)акрилатам, содержащих группы с подвижными атомами водорода. На базе этих соединений получают уникальные по своим свойствам современные материалы, такие как сверхразветвленные [1, 2], стереогradientные [3] и “умные” [4, 5] полимеры. Кроме того, гомо- и сополимеры ГЭМА, благодаря своей гидрофильности, нетоксичности и биосовместимости [6], стали объектом первостепенного значения в медицинском материальном полиуретане. Полимеры ГЭМА, как правило, получают в процессе радикальной полимеризации, причем последние два десятилетия особое внимание уделяется разработке методов контролируемой полимеризации. Так, в 1999 году [7] впервые реализована контролируемая радикальная полимеризация ГЭМА с переносом атома (ATRP), катализируемая соединениями одновалентной меди. Дальнейшее усовершенствование методики позволило проводить реакцию в протонных и апротонных растворителях (спирты, ДМСО, ТГФ) в присутствии воды [8–10]. Следующим шагом стал синтез гомо- и сополимеров ГЭМА с использованием активаторов, генерируемых и регенерируемых одноэлектронным переносом – AGET ATRP [11] и ARGET ATRP [12]. Однако указанные методы ограничивались синтезом полимеров ГЭМА (ПГЭМА) с невысоким молекулярным весом и,

кроме того, по-прежнему требовали значительных концентраций металлсодержащих катализаторов, что негативно сказывалось на чистоте конечного продукта.

В 2013 году авторы работы [13] получили высокомолекулярный ПГЭМА методом “живой” полимеризации посредством электронного переноса (SET-LRP) при иницировании системой метил- $\alpha$ -бромфенилацетат/Cu(0). Реакция проходит с высокой скоростью в мягких условиях при низкой концентрации инициаторов, однако ее недостатками являются чувствительность к кислороду воздуха и наличие функциональных групп инициатора и атомов галогена в концевых группах макромолекул. Таким образом, из краткого обзора существующих данных видно, что продолжается постоянный поиск новых методов синтеза полимеров ГЭМА. В данной работе мы впервые использовали в качестве катализатора полимеризации ГЭМА соединение ванадия VO(DMSO)<sub>5</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (I).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономер ГЭМА (“ФГУП НИИ химии и технологии полимеров им. В.А. Каргина” г. Дзержинск) очищали от примесей дистилляцией в вакууме, отделяя фракцию с температурой кипения 67 °С при давлении 3.5 Торр. Катализатор I синтезировали по методу, изложенному в работе [14].

Реакцию полимеризации проводили в вакууме и на воздухе, а также в инертной атмосфере и кислороде, насыщая мономер и растворы катализатора инертным газом (аргоном класса чистоты “ос. ч.”) или  $O_2$  методом барботажа. При полимеризации в блоке катализатор растворяли непосредственно в мономере (интенсивное перемешивание в течение 5 мин). В остальных экспериментах **I** растворяли в этаноле или воде, затем смешивали с ГЭМА. Растворимый ПГЭМА получали в изопропанол. К 4.5 мл спирта добавляли 0.4 мл ГЭМА, барботировали Ar в течение 15 мин, затем вводили шприцем предварительно насыщенный аргоном раствор **I** в ДМСО (40 мМ) и термостатировали при 50 °С. После термостатирования в течение 4 ч конверсия ГЭМА составила 100% по данным  $^1H$ -ЯМР (растворитель ДМСО- $d_6$ ). Для исследования методом динамического светорассеяния реакционную смесь разбавили в 5 раз изопропанолом.

Гидродинамический диаметр молекул и распределение интенсивности рассеяния света частицами получены методом динамического светорассеяния на лазерном спектрометре-анализаторе Zetasizer Nano S (фирма Malvern Instruments, Великобритания) с углом детектора 173°.

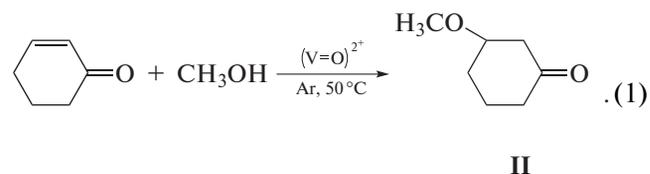
Инфракрасные спектры регистрировали на ИК-фурье-спектрометре Bruker IFS 45 (Германия) с рабочим диапазоном 4700–400  $cm^{-1}$ , детектором DTGS с разрешением 1–4  $cm^{-1}$ . Регистрацию спектров проводили в таблетках KBr и между солевыми стеклами. Концентрацию ненасыщенных двойных связей определяли по интенсивности пика поглощения на частоте  $\nu = 1635 cm^{-1}$ , относящейся к деформационным колебаниям C–H связи группы  $-CH=CH_2$ .

Твердотельные спектры ЯМР на ядрах  $^{13}C$  с вращением образца под магическим углом (ВМУ) получены на спектрометре Bruker AVANCE-II 400 (Германия), оснащенной системой ВМУ с частотами 400.1 и 100.4 МГц для ядер  $^1H$  и  $^{13}C$  соответственно. Спектры регистрировались по методике переноса поляризации с высокомошной развязкой по протонам. В качестве внешнего стандарта шкалы химических сдвигов использовался кристаллический алмадант. Образец ПГЭМА получен полимеризацией в массе в течение 4 ч при температуре 50 °С и концентрации катализатора 1.0 мМ.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее мы обнаружили, что соединение **I** может катализировать некоторые реакции с участием спиртов. Во-первых, в присутствии **I** происходит одноэлектронное восстановление молекулярного  $O_2$  спиртом с образованием свободных радикалов [15, 16]. Во-вторых, **I** является эффективным ка-

тализатором алкоголиза эпоксидов и активированных двойных связей по реакции Михаэля [17]. В частности, было показано, что присоединение метанола к циклогексен-2-ону-1 происходит без изменения валентного состояния ванадия с образованием продукта с выходом 76%:



Обнаруженные реакции указывали на возможную активность катализатора **I** в полимеризации виниловых мономеров, в том числе, содержащих гидроксильные группы. Действительно, оказалось, что полимеризация ГЭМА происходит относительно быстро при комнатной температуре. В то же время, для таких мономеров, как метилметакрилат (ММА), акриловая кислота и *N*-винилпирролидон, катализатор неактивен. Важно отметить, что реакция нечувствительна к наличию кислорода: скорости полимеризации на воздухе и в аргоне близки.

Комплекс **I** вследствие своей ионной природы хорошо растворим в полярных растворителях, а также в ГЭМА, что позволяет проводить полимеризацию в массе. Вода и низшие спирты не препятствуют реакции, однако при содержании воды более 30 об.% происходит разделение фаз, которое не наблюдается, если в качестве растворителя применяются низшие спирты (этанол, изопропанол). Для блочной полимеризации ГЭМА использовали концентрации катализатора 0.2–5.0 мМ, т.е. менее 0.01 вес.%. При комнатной температуре реакция завершается за 22 ч, при температуре в 50 °С – в течение 4 ч. В результате полимеризации в массе образуется однородный, твердый, прозрачный, нерастворимый и химически стабильный материал. Он ограниченно набухает в полярных органических растворителях и воде; попытка его растворения при 80 °С в ДМФА в течение нескольких часов оказалась безуспешной, что доказывает сетчатую структуру полимера. Следует отметить, что образование сшивок при полимеризации ГЭМА в массе не говорит о специфике механизма реакции, а является системной особенностью мономера, которая обусловлена присутствием диметакрилата этиленгликоля.

Окончанию реакции соответствует исчезновение в ИК-спектрах полос, относящихся к колебаниям двойной связи ГЭМА с  $\nu = 1639$  и  $817 cm^{-1}$  (рис. 1). При этом в полимере сохраняются интенсивные полосы поглощения карбонильной группы C=O ( $\nu = 1722$  и  $1450 cm^{-1}$ ), связей C–O

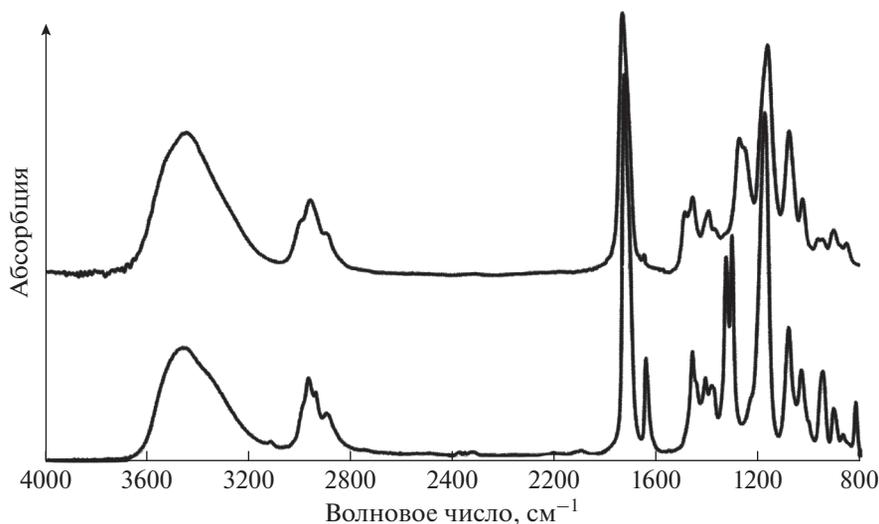
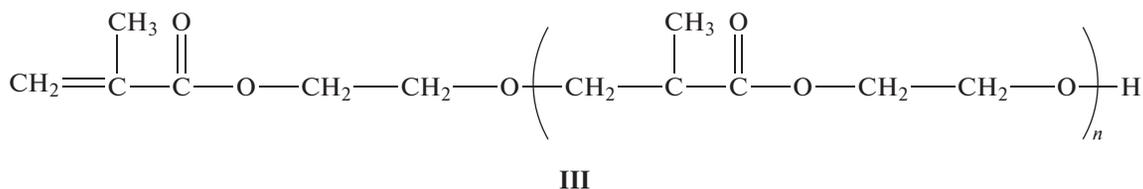


Рис. 1. ИК-спектры мономера ГЭМА (нижний спектр) и ПГЭМА (верхний спектр), полученного в массе в присутствии I ( $[I]_0 = 1.0$  мМ,  $t = 22$  °С, воздух).

( $\nu = 1175$  и  $1070$   $\text{см}^{-1}$ ) и гидроксильных групп в области  $3200\text{--}3700$   $\text{см}^{-1}$ . Мы не наблюдали различий в ИК-спектрах образцов, полученных на воздухе и в аргоне.

В свете наших прежних экспериментов по присоединению спиртов к  $\text{C}=\text{C}$  связи (реакция (1)) нельзя было исключить образование линейного полиэфира:



Макромолекулы такого строения могут образовываться, если ключевая стадия роста цепи представляет собой присоединение по Михаэлю алкоксильного остатка ГЭМА к двойной связи молекулы мономера. Образование полиэфира как основного продукта анионной полимеризации ГЭМА многократно описано в работах [18, 19]. При реализации данного направления в ИК-спектре должно было бы наблюдаться расхождение полосы поглощения  $\text{OH}$ -групп, однако, как видно из рис. 1, интенсивность полос в области  $3200\text{--}3700$   $\text{см}^{-1}$  при полимеризации не уменьшается.

Метод ЯМР подтвердил отсутствие гетероцепей в синтезированном ПГЭМА. На рис. 2 представлены твердотельные спектры двух образцов, синтезированных в присутствии  $\text{O}_2$  (воздух) и в вакууме. Оба спектра принципиально не различаются. Спектры содержат основные мультиплетные сигналы со значениями химического сдвига

$\delta = 16.32, 45.20, 55.19, 60.23, 67.26$  и  $178.62$  м. д., относящиеся к метильной группе **a**, четвертичному атому углерода **f**, метиленовой группе **b** основной цепи, углеродам этиленгликолевой группы **c** и **d** и углероду карбонильной группы **e** соответственно. Эти данные полностью совпадают со спектром карбоцепного ГЭМА, приведенным в работе [19]. В бескислородной среде в спектре дополнительно проявляются слабые сигналы с  $\delta = 32.83$  (**g**) и  $78.54$  (**h**) м. д. (рис. 2, нижний спектр) и суммарной интегральной интенсивностью около 2%. Сигналы относятся к третичному атому углерода  $-\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$  конечного фрагмента цепи и углероду фрагмента  $-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ . Авторы работы [1] наблюдали аналогичные сигналы в спектре сверхразветвленного поли-ГЭМА. Следовательно, синтезированный ПГЭМА имеет следующее строение:

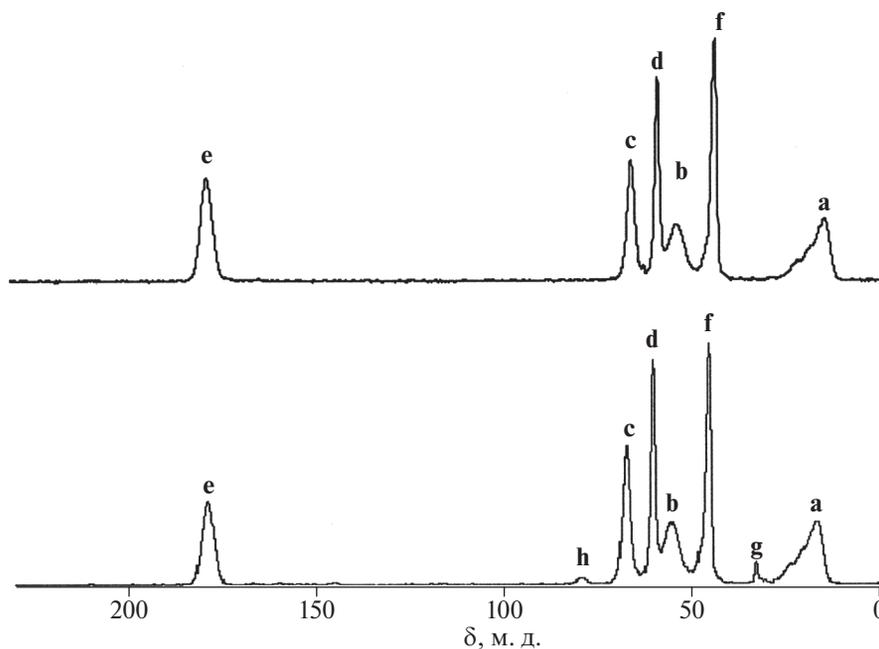
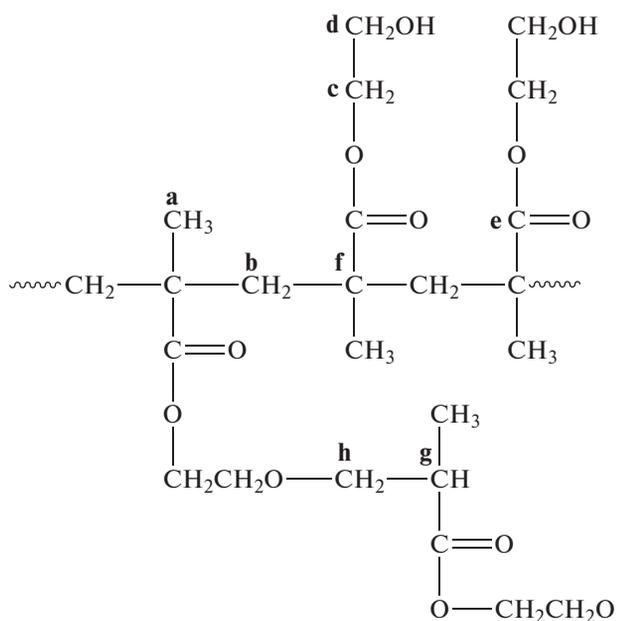


Рис. 2. Спектры <sup>13</sup>С-ЯМР полимера ПГЭМА, полученного на воздухе (верхний спектр) и в вакууме (нижний спектр) при полимеризации в массе в течение 4 ч, [I]<sub>0</sub> = 1.0 мМ, t = 50 °С.



IV

Таким образом, метод ЯМР показал, что основными структурными элементами синтезированного ПГЭМА являются карбоцепные макромолекулы и доля полиэфирных фрагментов пренебрежимо мала.

Полимеризация акрилатов может происходить по радикально-цепному, анионному и координационному механизмам, катионная полимеризация для этих соединений неизвестна. Радикальная полимеризация ГЭМА в присутствии I представля-

лась вполне возможной с учетом ранее полученных данных о генерации свободных радикалов при катализированном I окислении углеводов. В литературе описана эмульсионная полимеризация MMA и стирола, инициированная радикальными частицами, возникающими при взаимодействии молекулярного O<sub>2</sub> с комплексным соединением ванадия с циклопентадиенильными лигандами Cr<sub>2</sub>VCl<sub>2</sub> [20]. Однако, как отмечалось выше, MMA и другие виниловые мономеры в присутствии I не полимеризуются ни на воздухе, ни в инертной атмосфере.

Наиболее наглядный способ идентификации радикального механизма состоит в изучении взаимодействия радикальных ловушек с активным центром роста цепи. К сожалению, ингибиторы радикальной полимеризации, такие как нитрокислые радикалы и гидрохинон, взаимодействуют с катализатором I, и поэтому было невозможно применить метод ингибиторов для выяснения природы активных центров.

Известно, что ряд соединений кобальта, а именно кобалоксимы, служат эффективными агентами переноса цепи на мономер в реакции радикально-цепной полимеризации метакрилатов [21]. Миллимолярной концентрации этих соединений достаточно, чтобы снизить молекулярный вес полиметакрилатов до нескольких сотен. Следовательно, кобалоксимы Со могут применяться для индикации радикально-цепного процесса. Так, их введение в концентрации 0.1 мМ при радикальной полимеризации ГЭМА приво-

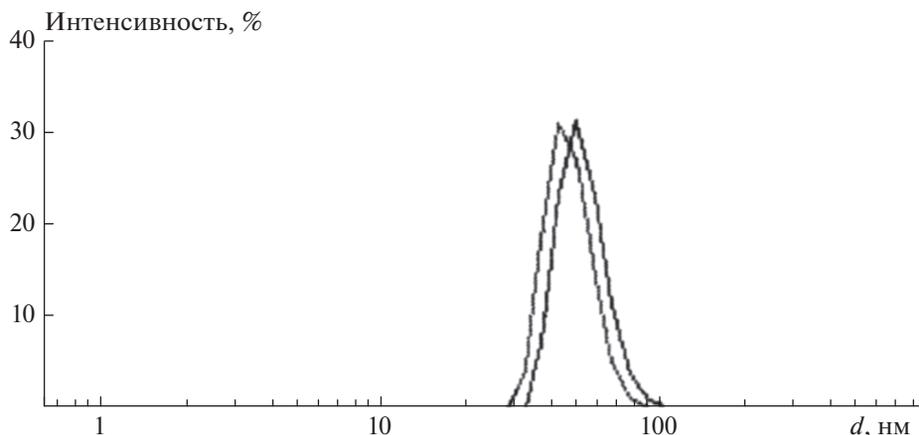
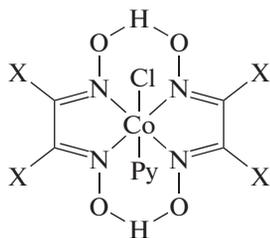


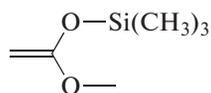
Рис. 3. Распределение интенсивности рассеяния света частицами ПГЭМА в зависимости от их гидродинамического диаметра  $d$ .

дит к образованию вязкого раствора олигомеров. Наши эксперименты с кобалоксимами **V** и **VI** в концентрациях 0.3–0.6 мМ показали, что они не влияют на полимеризацию ГЭМА в присутствии **I** (1.0 мМ): скорость реакции практически не изменилась, а конечный продукт по-прежнему представлял собой твердый, стеклообразный, сшитый полимер.



**V** ( $X = \text{CH}_3$ )

**VI** ( $X = \text{Ph}$ )



**VII**

Полученные результаты показывают, что полимеризация ГЭМА под действием **I** не происходит ни по ионному, ни по свободно-радикальному механизмам. Для координационного механизма характерно узкое молекулярно-массовое распределение, поэтому мы исследовали синтезированный под действием **I** растворимый ПГЭМА методом динамического светорассеяния. Распределения частиц по размерам в единицах интенсивности показаны на рис. 3. Из рисунка видно, что наблюдается хорошая сходимость результатов двух измерений, проведенных для полученного образца; кроме того, как следует из анализа, форма кривых удовлетворительно описывается функцией Гаусса. Распределение имеет унимодальный характер с модой, соответствующей гидродинамическому радиусу ~25 нм, причем максимальная доля частиц, представленная данной фракцией, составляет 99.8%. Данные динамического светорассеяния свидетельствуют, что синтезированный под

действием **I** ПГЭМА имеет более узкое молекулярно-массовое распределение в сравнении с образцами, полученными радикальной и анионной полимеризацией в присутствии обычно используемых инициаторов. Предположение о координационном характере реакции подтверждается исследованием взаимодействия катализатора и мономера методом ИК-спектроскопии. Введение эквивалентной концентрации (20 мМ) комплекса **I** в раствор ГЭМА в ацетонитриле приводит к уширению полосы поглощения карбонильной группы с частотой  $\nu = 1720$  нм и появлению плеча с максимумом поглощения  $\nu = 1711$  нм, относящегося к ассоциированным с металлокомплексом карбонильным группам. Подобное изменение спектра ГЭМА, связанное с протонированием карбонильной группы, описано в работе [18].

Таким образом, координационный механизм полимеризации ГЭМА под действием **I** представляется единственным механизмом, который может объяснить все полученные нами экспериментальные данные. Координационная полимеризация метакриловых мономеров, названная О. Вебстером полимеризацией с переносом группы (group-transfer polymerization, GTP), впервые описана в работе [22]. В качестве инициатора этой реакции использовали силилкетенацеталь. Иницирование заключается во внедрении молекулы мономера по O–Si связи енолята **VII** с образованием C–C связи и переносом триметилсилильной группы. Реакция роста протекает аналогичным образом и каждый акт присоединения мономера приводит к переносу Si-енольной группы и ее воспроизведению в качестве активного центра на конце растущей полиметакрилатной цепи. К признанным достоинствам GTP относятся технологически удобный режим реакции (температура 50–80 °С, широкий круг растворителей, включая



3. *Miura Y., Shibata T., Satoh K. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 16026.
4. *Xu F.-J., Kang E.-T., Neoh K.-G.* // Biomaterials. 2006. V. 27. № 14. P. 2787.
5. *Cayre O.J., Chagneux N., Biggs S.* // Soft Matter. 2011. V. 7. № 6. P. 2211.
6. *Hsieh K.-H., Young T.-H.* // Polymeric Materials Encyclopedia / Ed. Salamon J.C. V. 5. Boca Raton: CRC Press, 1996. P. 3087.
7. *Beers K.L., Boo S., Gaynor S.G. et al.* // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 5772.
8. *Robinson K.L., Khan M.A., de Paz Banez M.V. et al.* // Ibid. 2001. V. 34. P. 3155.
9. *Teoh R.L., Guice K.B., Loo Y.-L.* // Ibid. 2006. V. 39. P. 8609.
10. *Bories-Azeau X., Armes S.P., van den Haak H.J.W.* // Ibid. 2004. V. 37. P. 2348.
11. *Oh J.K., Matyjaszewski K.* // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2006. V. 44. P. 3787.
12. *Paterson S.M., Brown D.H., Chirila T.V. et al.* // Ibid. 2010. V. 48. P. 4084.
13. *Nguyen N.H., Leng X., Percec V.* // Polym. Chem. 2013. V. 4. P. 2760.
14. *Selbin J., Holmes L.H.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1962. V. 24. № 9. P. 1111.
15. *Холуйская С.Н., Каспаров В.В., Рубайло В.Л.* // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 5. С. 1140.
16. *Холуйская С.Н., Рубайло В.Л.* // Ibid. С. 1146.
17. *Nikitin A.V., Kholuiskaja S.N., Rubailo V.L.* // J. Chem. Research (S). 1994. № 9. P. 358.
18. *Розенберг Б.А.* // Высокомолекуляр. соединения. А. 2007. Т. 49. № 7. С. 1389.
19. *Розенберг Б.А., Бойко Г.Н., Гурьева Л.Л. и др.* // Ibid. 2004. Т. 46. № 3. С. 405.
20. *Patra B.N., Bhattacharjee M.* // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2006. V. 44. P. 2749.
21. *Gridnev A.A., Ittel S.D.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 3611.
22. *Webster O.W., Hertler W.R., Sogah D.Y. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 5706.
23. *Webster O.W.* // Adv. Polym. Sci. 2004. V. 167. P. 1.