УДК 541.11

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 2,3,4,5,6-ПЕНТАФТОРСТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ 2-ЦИАНО-2-ПРОПИЛ-ДИТИОБЕНЗОАТА С ПОМОЩЬЮ ПМР СПЕКТРОСКОПИИ

К. Е. Чекуров*, А. И. Барабанова, А. С. Перегудов, А. Р. Хохлов

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Вавилова, д. 28 *kirillswim@rambler.ru

Аннотация: Радикальная полимеризация 2,3,4,5,6-пентафторстирола (ПФС) в присутствии 2-циано-2пропил-дитиобензоата (ЦПТБ) при 50°С в ДМФА-d7 исследована *in situ* с помощью спектроскопии ПМР. Показано, что полимеризация протекает с индукционным периодом, который может быть обусловлен образованием продукта селективного присоединения ЦПТБ и ПФС еще до начала роста полимерной цепи. Впервые оценена величина константы передачи цепи ЦПТБ в полимеризации ПФС($C_{\Pi} = 77.4 \pm 2.2$), свидетельствующая о том, что ЦПТБ является эффективным агентом передачи цепи при полимеризации ПФС.

Ключевые слова: 2,3,4,5,6-пентафторстирол, амфифильные диблок-сополимеры, ПМР спектроскопия

Введение

Радикальная полимеризация с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения-фрагментации является одним из методов управляемого синтеза узкодисперсных (со)полимеров 2,3,4,5,6-пентафторстирола (ПФС) с заданными структурой и ММ [1-6]. Для полимеризации ПФС, по механизму ОПЦ полимеризации пока известно только четыре ОПЦ-агента: додецилтритиокарбонат изомасляной кислоты (ДДКИК) [1,2], 2-циано-2-пропил дитиобензоат (ЦПТБ)[3,4], 4-циано-4-(тиобензоилтио)пентановая кислота (ЦТБПК) и 2-циано-2-пропил-дитиокарбамат (ЦПТК) [5,6], и ни для одного из них эффективные константы передачи, *С*п, характеризующие активность ОПЦ-агентов [7,8], не определены.

В настоящей работе полимеризация ПФС в присутствии ЦПТБ изучена *in situ* с помощью спектроскопии ПМР, и на основании измерения текущих концентраций ПФС и ЦПТБ на ранних стадиях процесса определена константа передачи цепи *C*^П на ЦПТБ.

Экспериментальная часть

ПФС фирмы ПиМ-Инвест (Россия) перед использованием перегоняли в вакууме (P = 0.1 мбар, T = 63°C). Динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК) (98%, "Sigma-Aldrich", Германия), дважды перекристаллизовывали из метанола и сушили в вакууме до постоянного веса. ЦПТБ (> 97%, "Sigma-Aldrich", Германия) использовали без предварительной очистки. Растворители очищали в соответствии с общепринятыми методиками.

Спектры ПМР регистрировали на спектрометре AvanceTM 600 фирмы Bruker (Германия), рабочая частота по протонам 600.22 МГц. Химические сдвиги определены относительно остаточного сигнала CHCl₃ в дейтерорастворителе (7.28 м.д) и пересчитаны к ТМС. Точность определения химических сдвигов не хуже 0.001 м.д..

Полимеризацию ПФС при [ПФС] = 2 моль/л, [ЦПТБ] = 5.3×10^{-3} моль/л и [ДАК] = 2.7 $\times 10^{-3}$ моль/л в ДМФА-d7 при 50°С проводили в ампулах, предназначенных для записи спектров ЯМР в вакууме, непосредственно в спектрометре AvanceTM 600. Перед полимеризацией исходную реакционную смесь освобождали от воздуха четырехкратным повторением циклов замораживание-размораживание в вакууме. Спектры ПМР реакционных мономерно-полимерных смесей записывали через определенные промежутки времени вплоть до конверсии ПФС q = 30.4 %. Концентрацию ПФС и ЦПТБ в реакционной смеси в процессе реакции рассчитывали относительно общей интегральной интенсивности всех протонов реакционной смеси. Точность измерения интегральной интенсивности составляла ~ 5 %. Предлагаемый подход позволяет на малых глубинах превращения определить конверсию ЦПТБ (qunterf) и ПФС (q) без предварительного выделения ППФС из реакционной смеси.

Результаты и их обсуждение

ОПЦ полимеризация ПФС наряду с элементарными реакциями классической радикальной полимеризации (инициирование, рост и обрыв цепи) включает стадии, обеспечивающие контролируемый синтез поли-2,3,4,5,6-пентафторстирола (ППФС): 1) присоединения растущего полимерного радикала к низкомолекулярному ОПЦ-агенту с последующей фрагментацией интермедиата (Инт 1), приводящей к образованию полимерного ОПЦ-агента и высвобождению радикала уходящей группы ОПЦ-агента (Схема 1, реакция II); 2) реинициирования полимерной цепи радикалом уходящей группы ОПЦ-агента (Схема 1, реакция II) и 3) присоединения растущего полимерного радикала к полимерного ОПЦ-агенту (Схема 1, реакция III).



Схема 1. Схема реакций присоединения растущего ППФС макрорадикала к ЦПТБ (I), реинициирования цепи (II) и присоединения растущего ППФС макрорадикала к ППФС ОПЦагенту (III)

Количественной мерой эффективности ОПЦ-агента является константа передачи цепи, *С*_П, определяемая соотношением скоростей двух возможных процессов распада интермедиата Инт1 (реакции I_a и I_b) (Схема 1) [7,8]:

$$C_{\Pi} = \frac{k_{\Pi}}{k_{\rm p}} \tag{1}$$

где k_n и k_p – константы скоростей реакции передачи и роста цепи соответственно.

Для оценки С_П на ЦПТБ в настоящей работе использовали уравнение:

$$C_{\Pi} \times \frac{d\ln[\Pi\Pi \Phi C]}{d\ln[\Pi \Phi C]}$$
(2)

где [ПФС] и [ЦПТБ] – текущие концентрации ПФС и ЦПТБ, соответственно [8].Уравнение (2) подходит для определения C_П при использовании активных ОПЦ-агентов, в присутствии

которых образуются узкодисперсные полимеры, и увеличение молекулярного веса полимеров начинается уже при очень низкой конверсии, т.е. в условиях, когда нельзя считать конверсию мономера и ОПЦ-агента незначительными [8].

Для оценки C_{Π} на ЦПТБ исследовали радикальную полимеризацию ПФС в присутствии ЦПТБ на самых ранних стадиях процесса. Текущие концентрации мономера и ОПЦ-агента определяли без предварительного выделения ППФС из реакционной смеси с помощью спектроскопии ПМР, записывая спектры ПМР реакционной смеси непосредственно в ходе полимеризации через разные промежутки времени и оценивая количество непрореагировавших ПФС и ЦПТБ. Такой подход мы использовали ранее для определения состава сополимеров акриламида с анионактивными и катионактивными сомономерами при разных конверсиях [9-11].

На Рис. 1 показаны спектры ЦПТБ (Рис 1, 1) и ППФС (Рис. 1, 2). В спектре ЦПТБ наблюдается сигнал при 1.97 м.д., соответствующий шести протонам *N*-метильных групп (Рис. 1, 1). Сигналы протонов фенильной группы проявляются в виде дублета при 7.94 м.д (два орто-протона), псевдотриплета при 7.42 м.д. (2 мета-протона) и триплета при 7.59 м.д. (1 пара-протон).



Рис. 1. Спектры ПМР ЦПТБ (1) и ППФС, полученного ОПЦ полимеризацией (2), в CDCl₃.

В спектре ПМР ППФС (Рис. 1, 2) появляются уширенные сигналы пяти фенильных протонов стабилизирущей группы ЦПТБ при 7.35 и 7.75 м.д..



Рис. 2. Увеличенные фрагменты спектров ПМР реакционных мономерно-полимерных смесей в интервале хим. сдвигов от 6.71 до 5.79 м.д. (а) и от 8.04 до 7.44 м.д. (б) до полимеризации q = 0 % и после полимеризации ПФС при q = 18.3, 27.9 и 30.4 %. [ПФС] = 2 моль/л, [ДАК] = 2.7×10^{-3} моль/л, [ЦПТБ] = 5.3×10^{-3} моль/л, 50 °C, ДМФА-d7.

Сигнал при 1.97 м.д., относящийся к шести метильным протонам -CH₃ уходящей группы ОПЦ-агента, в спектре ПМР ППФС (Рис. 1, 2), перекрывается сигналом –CH₂-групп основной полимерной цепи в ППФС и поэтому отдельно не обнаруживается. Сигналы при 2.05, 2.35 и 2.8 м.д. относятся к протонам –CH- и –CH₂-групп основной полимерной цепи в ППФС (Рис. 1, 2).

На Рис. 2 (а, б) приведены фрагменты спектров ПМР мономерно-полимерных реакционных смесей, образующихся в ходе полимеризации при различных конверсиях ПФС. В спектре исходной реакционной смеси при q = 0 % наблюдаются шесть сигналов протонов ПФС (Рис. 2, а) и ЦПТБ (Рис. 2, б). Важно, что при записи спектров в ДМФА-d₇ сигналы не перекрываются.

В спектре ПМР ПФС в ДМФА-d7 при q= 0 % (Рис. 2, а) имеются сигналы с хим. сдвигами 6.90 – 5.75 м.д., относящиеся к трем протонам винильной группы (CH=, CH₂=) ПФС. Интегральная интенсивность сигналов пропорциональна концентрации ПФС в мономерно-полимерной смеси. Для расчета количества непрореагировавшего ПФС и q можно использовать интегральные интенсивности каждого из сигналов CH₂= и CH=, однако для повышения точности мы использовали их сумму.

Резонансы в области слабого поля спектра, характеризующего мономерную смесь при q = 0 % (Рис. 2, б), относятся к протонам ЦПТБ: дублет при 7.96 и 7.94 м.д., триплет при 7.69, 7.68 и 7.67 м.д. и псевдотриплет при 7.51, 7.50 и 7.49 м.д.. Видно, что на ранних стадиях процесса (q = 0.28, 0.38 и 0.58 %) интенсивность дублета уменьшается, в то время как интенсивности сигналов триплета и псевдотриплета, а также их положение, не меняются, уширение сигналов происходит. Одновременно с хотя некоторое уменьшением интенсивности дублета появляются два новых сигнала: один при 7.98 м.д., а второй при 7.93 м.д., причем с ростом конверсии ПФС интенсивность этих сигналов сначала увеличивается, а, начиная с q = 0.58 %, уменьшается. Когда конверсия ПФС достигает 0.7 % все сигналы в интервале от 7.98 до 7.93 м.д. полностью исчезают и появляется уширенный сигнал при 7.89 м.д.. С дальнейшим увеличением конверсии ПФС от 0.83 % до 30.4 % (Рис. 2, б) происходит небольшое повышение интенсивности сигналов всех протонов фенильной группы. Можно полагать, что сигналы при 7.98 и 7.93 м.д. характеризуют орто-протоны фенильной группы продукта селективного превращения исходного ЦПТБ в продукт присоединения с одной молекулой ПФС (C(S)C₅H₅S[CH₂CHC₆F₅]_nC(CH₃)₂CN), который образуется в самом начале полимеризации в интервале q от 0.18 до 0.83 % [12]. После полного расходования ОПЦагента начинается полимеризация ПФС, о чем свидетельствуете появление широкого сигнала при 7.89 м.д., интенсивность которого растет с конверсией. Формирование таких аддуктов может быть причиной появления индукционного периода в ходе ОПЦ полимеризации [12].

Расчет концентрации непрореагировавшего ЦПТБ проводили, используя интегральную интенсивность дублета орто-протонов фенильной группы ЦПТБ с хим. сдвигом при 7.96 и 7.94 м.д.. Благодаря появлению электроотрицательного заместителя – ППФС, сигналы ортопротонов ЦПТБ и ППФС-ОПЦ-агента хорошо разделены, в отличие от сигналов мета- и пара-протонов при 7.46 и 7.66 м.д. ЦПТБ, которые накладываются на уширенные сигналы протонов ППФС-ОПЦ-агента.

Зависимости q и q_{ЦПТБ} от времени реакции приведены на Рис. 3 (а, б). Из Рис. 3 б видно, что в начале реакции (в интервале времени от 0 до ~ 80 мин) скорости расходования мономера и ЦПТБ практически совпадают, что свидетельствует в пользу ранее сделанного предположения о том, что сигналы при 7.98 и 7.93 м.д. характеризуют аддукт ЦПТБ и ПФС.



Рис. 3. Зависимость конверсии ЦПТБ и ПФС от времени полимеризации до 1170 мин (a) и до 142 мин (б). [ПФС] = 2 моль/л, [ДАК] = 2.7×10^{-3} моль/л, [ЦПТБ] = 5.3×10^{-3} моль/л, 50° С, ДМФА-d7.

Для количественной оценки C_{Π} использовали q и q_{ЦПТБ}, рассчитанные на самых ранних конверсиях, когда можно пренебречь вкладом полиОПЦ-агента в образование цепей. C_{Π} определяли по тангенсу угла наклона зависимости ln[ЦПТБ] = f(ln[ПФС]), полученной логарифмированием уравнения (2). Логарифмическая зависимость концентрации ЦПТБ от концентрации ПФС приведена на Рис. 4. Оценка константы передачи на ЦПТБ, проведенная для полимеризации ПФС при конверсии ниже 1 %, дает значение $C_{\Pi} = 77.4 \pm 2.2$. Поскольку найденное значение $C_{\Pi} >>1$, то ЦПТБ можно считать эффективным ОПЦ-агентом в полимеризации ПФС.



Рис. 4. Логарифмическая зависимость [ЦПТБ] от [ПФС] при полимеризации в ДМФА-d7 при 50 °С. [ПФС] = 2 моль/л, [ДАК] = 2.7×10^{-3} моль/л, [ЦПТБ] = 5.3×10^{-3} моль/л.

Заключение

Исследована полимеризация ПФС в присутствии ЦПТБ *in situ* с помощью спектроскопии ПМР. Установлено, что ЦПТБ расходуется полностью на ранних стадиях полимеризации ПФС при q = 0.83 % и является эффективным ОПЦ агентом с $C_{\Pi} = 77.4 \pm 2.2$. Мониторинг полимеризации ПФС в присутствии ЦПТБ с помощью спектроскопии ПМР позволяет определить конверсию ЦПТБ и мономера в данный момент времени, делая определяемое в данной работе значение эффективной константы передачи достоверным. Наличие индукционного периода может быть обусловлено формированием аддукта ЦПТБ с ПФС.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17– 13–01359) в Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии наук (ИНЭОС РАН).

Строение полученных соединений изучено с использованием оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

Список литературы

1. Ma J., Cheng C., Sun G., Wooley K.L. Macromolecules. **2008**, 41 (23), 9080-9089.

2. Rowe M., Teo G.H., Horne J., Al-Khayat O., Neto C., Thickett S.C. Aust. J. Chem. **2016**, 69 (7), 725-735.

3. Riedel M., Stadermann J., Komber H., Simon F., Voit B. Eur. Polym. J. **2011**, 47 (4), 675-684.

4. Чекуров К.Е., Барабанова А.И., Благодатских И.В., Локшин Б.В., Перегудов А.С., Абрамчук С.С., Хохлов А.Р. Докл. АН. **2019**, 484 (4), 431-435.

5. Brummelhuis N., Weck M. J. Polym. Sci. Pol. Chem. 2014, 52 (11), 1555-1559.

6. Чекуров К.Е., Барабанова А.И., Благодатских И.В., Перегудов А.С., Хохлов А.Р. Фторные заметки. **2019**, 123 (2), 1-2.

7. Moad G., Rizzardo E., Thang S.H. Polymer. **2008**, 49, 1079-1131.

8. Chong B.Y.K., Krstina J., Le T.P.T., Moad G., Postma A., Rizzardo E., Thang S.H. Macromolecules. **2003**, 36 (7), 2256-2272.

 Громов В.Ф., Богачев Ю.С., Бунэ Е.В., Журавлева И.Л., Телешов Э.Н. Высокомол. Соед. А. 1993, 35 (1), 7-12.

10. Громов В.Ф., Бунэ Е.В., Барабанова А.И., Козлова Н.В., Журавлева И.Л., ТелешовЭ.Н. Высокомол. Соед. А. 1995, 37 (11), 1818-1822.

11. Bune Ye.V., Barabanova A.I., Bogachev Yu.S., Gromov V.F. Eur. Polym. J. **1997**, 33 (8), 1313-1323.

12. Klumperman B., van den Dungen E. T. A., Heuts J. P. A., Michael J. Monteiro M. J. Macromol. Rapid Commun. **2010**, 31, 1846–1862.