

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
НОВОСИБИРСКИЙ ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМЕНИ Н.Н. ВОРОЖЦОВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ПАРХОМЕНКО
ДМИТРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

Исследование факторов, влияющих на кинетику реакций в радикальной контролируемой полимеризации в присутствии нитронов и имидазолиновых нитроксильных радикалов

01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н. проф., Е.Г. Багрянская

НОВОСИБИРСК 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	11
1.1 Радикальная полимеризация. Живая контролируемая полимеризация. Виды РКП.....	11
1.2 РКП в присутствии НР. Механизм, кинетика	14
1.3 Способы управления параметрами полимеризации	25
1.4 Влияние побочных реакций на кинетику РКП. Полимеризация метакриловых мономеров.....	28
1.5 Радикальная полимеризация с захватом спина. Механизм процесса. Основные достижения	32
1.6 Методы изучения основных реакций ПКНР	34
1.7 Постановка задачи.....	38
ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОТОНИРОВАНИЯ НА ГОМОЛИЗ ИМИДАЗОЛИНОВЫХ АЛКОКСИАМИНОВ.....	41
Введение	41
Экспериментальная часть	42
Результаты и обсуждение	44
2.1 Измерение констант протонирования pK_a функциональных групп алкоксиамина $2c$	44
2.2 Определение концентрационной зависимости протонированных форм алкоксиаминов $1a-2c$ от pH	47
2.3 Стабилизация радикальных продуктов реакции гомолиза: корреляции между энергией стабилизации радикалов, константами СТВ и энергией Гиббса реакции гомолиза C-ON связи	55
Заключение	61
ГЛАВА 3. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА АТОМА ВОДОРОДА ПО ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОМУ МЕХАНИЗМУ.	

ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЁННЫХ НР ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ	62
Введение	62
Экспериментальная часть	63
3.1 Теоретическое изучение реакции переноса атома водорода по внутримолекулярному механизму.....	67
3.2 Применение новых стерически затруднённых НР для контроля полимеризации метакриловых мономеров.....	79
Заключение	92
ГЛАВА 4. КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ЗАХВАТОМ СПИНА В ПРИСУТСТВИИ НИТРОНОВ	94
Введение	94
Экспериментальная часть	95
4.1 Кинетическая схема идеального процесса ESCP. Зависимость концентраций основных компонентов ESCP от времени	96
4.2 Зависимость основных характеристик полимера ESCP от времени....	99
4.3 Влияние условий полимеризации в присутствии нитронов на основные характеристики получаемого полимера.....	108
4.4 Подбор оптимальных параметров полимеризации в присутствии нитронов.....	112
4.5 Влияние побочных реакций на характеристики полимера ESCP	115
Заключение	118
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	119
БЛАГОДАРНОСТИ	121
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	122
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.....	137
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ДРУГИМ ТЕМАМ.....	139
ПРИЛОЖЕНИЕ	140

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

Метод радикальной полимеризации широко используется в промышленности, так как этим методом можно проводить полимеризацию широкого круга мономеров, процесс радикальной полимеризации проходит в мягких реакционных условиях и не требует глубокой очистки реагентов. Существенным недостатком обычной радикальной полимеризации является отсутствие контроля над такими характеристиками получаемого полимера, как молекулярная масса и структура макромолекул.

Создание методов псевдоживой контролируемой радикальной полимеризации, первым из которых была полимеризация, контролируемая нитроксильными радикалами (ПКНР), позволило преодолеть этот недостаток. В течение более 25 лет с момента появления первых работ Соломона с колл. метод ПКНР привлекал интерес учёных со всего мира: были синтезированы и исследованы на применимость к контролю полимеризации нитроксильные радикалы (НР) разнообразной структуры; были проведены теоретические исследования кинетики ПКНР для идеального механизма и при протекании разнообразных побочных реакций. Однако до текущего времени в рамках ПКНР существует ряд нерешённых задач, над решением которых работают группы учёных по всему миру: отсутствие универсального контролирующего агента полимеризации широкого круга мономеров, не найден эффективный контролирующий агент полимеризации метакриловых мономеров и др.

Недавно Барнер-Коволликом с соавторами был предложен новый метод контролируемого синтеза полимеров – полимеризация с захватом спина (Enhanced Spin Capturing Polymerization, ESCP). Данный метод основан на необратимой реакции растущей полимерной цепи с нитроксильным радикалом, который образуется *in situ* в процессе полимеризации из нитрона/нитрозосоединения. Получаемый полимер содержит функциональную

нитроксильную группу статистически посередине цепи и представляет собой перспективный объект для дальнейших превращений. Несмотря на всю перспективность метода, влияние условий полимеризации на кинетику процесса ESCP и характеристики получаемого полимера исследованы недостаточно детально.

Цели и задачи

Цели настоящей работы:

1. выявить факторы, влияющие на:
 - изменение скорости гомолиза алкоксиамина при протонировании;
 - кинетику реакции внутримолекулярного переноса атома водорода;
2. определить влияние условий полимеризации на кинетику процесса ESCP и характеристики получаемого полимера.

Для достижения поставленной цели решались следующие ***задачи***:

- Провести квантовохимические расчёты термодинамических параметров реакции гомолиза алкоксиаминов и их изменения при протонировании.
- Провести квантовохимические расчёты переходного состояния и термодинамических параметров реакции внутримолекулярного переноса атома водорода и их зависимости от заместителей в нитроксильной группе
- Экспериментально изучить кинетику гомолиза алкоксиаминов на основе новых стерически затруднённых НР, а также исследовать их применимость для контроля полимеризации метилметакрилата.

- Численно исследовать кинетику процесса ESCP и характеристики получаемого полимера в зависимости от условий полимеризации. Определить оптимальные условия проведения процесса ESCP.

Новизна

Методами теории функционала плотности (DFT) впервые были изучены механизмы влияния протонирования НР на гомолиз алкоксиамина и структуры НР на протекание реакции внутримолекулярного Н-переноса.

Впервые было детально изучено влияние условий полимеризации с захватом спина на кинетику полимеризации и характеристики конечного полимера. В рамках процесса ESCP был использован метод моментов молекулярномассового распределения для расчёта характеристик получаемого полимера.

Практическая значимость

Результаты работы вносят существенный вклад в развитие методов контролируемого синтеза полимеров. Полученная в работе информация о механизмах влияния протонирования алкоксиаминов на их обратимый гомолиз может быть использована для поиска новых переключаемых инициаторов и контролирующих агентов ПКНР.

Полученные в работе данные о механизме реакции внутримолекулярного Н-переноса, а также о влиянии структуры заместителей в НР на кинетику реакции внутримолекулярного Н-переноса могут быть использованы для синтеза новых эффективных контролирующих агентов полимеризации метакриловых мономеров.

Результаты численного моделирования кинетики полимеризации методом ESCP, а также предложенные аналитические выражения позволяют упростить подбор оптимальных условий полимеризации.

Достоверность выводов и результатов работы обеспечена комплексным подходом к экспериментальным и теоретическим исследованиям. Полученные результаты находятся в согласии с имеющимися в литературе данными. Все исследования были проведены на сертифицированном оборудовании и с использованием современных программных пакетов.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы докладывались на следующих международных и российских конференциях:

15-я школа-конференция «Актуальные проблемы органической химии» и VIII Voevodsky Conference "Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes" г. Новосибирск, 2012; конференция "BPG Annual meeting 2013", г. Уффализ, Бельгия, 2013; 3-й симпозиум "Frontiers in polymer science", г. Ситжес, Испания, 2013; Конгресс "EPF2013", Пиза, Италия, 2013 и "International Polymer Conference 2014", Цукуба, Япония, 2014

Публикации по теме диссертации

Основные результаты диссертационной работы изложены в 4 статьях [A1-A4], опубликованных в рецензируемых научных международных журналах, рекомендованных ВАК, и 7 тезисах докладов международных и российских конференций. [A5-A11]

Личный вклад соискателя

Автор диссертации участвовал постановке задач, решаемых в рамках настоящей работы, принимал участие в проведении всех экспериментов и обработке результатов, проводил все численные расчёты, принимал участие в интерпретации полученных результатов.

Алкоксиамины **2c**, **7d-10d** и нитроксильные радикалы **7-10** были синтезированы в лаборатории азотистых соединений НИОХ СО РАН И.А. Кирилюком и Д.А. Морозовым.

Положения, выносимые на защиту

- Теоретический анализ факторов влияния протонирования НР на гомолиз алкоксиаминов.
- Теоретический анализ механизма внутримолекулярного Н-переноса. Заключение о том, что геометрия переходного состояния внутримолекулярного Н-переноса является строго заданной, а вклад реакции переноса зависит от величины барьера реакции гомолиза С-ОН связи алкоксиамина.
- Заключение о применимости новых стерически затруднённых НР имидазолинового типа для контроля гомо полимеризации метакриловых мономеров.
- Теоретический анализ влияния условий полимеризации с захватом спина на её кинетику и характеристики получаемого полимера. Подход к определению оптимальных условий полимеризации.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы, включающего 120 наименований, и приложение. Работа изложена на 145 страницах, содержит 10 таблиц и 63 рисунка.

Во введении отражена актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи работы, приведены положения, выносимые на защиту, дана краткая аннотация глав диссертации.

Первая глава посвящена обзору методов «живой» радикальной полимеризации контролируемой нитроксильными радикалами и полимеризации с захватом спина в присутствии нитронов. Описаны механизм и кинетика ПКНР, рассмотрены подходы к изучению химических реакций, протекающих в процессе полимеризации. Приведены основные достижения в развитии метода ПКНР с момента возникновения до настоящего времени.

Вторая глава посвящена изучению механизма влияния протонирования на гомолиз алкоксиаминов. Приведён результат использования методов

квантовой химии для исследования механизма влияния протонирования нитроксильного фрагмента алкоксиамина на его гомолиз. Показано, что изменение скорости реакции гомолиза алкоксиамина при протонировании связано с изменением стабилизации радикальных продуктов реакции. Найдена корреляция между изменением энергии стабилизации НР и изменением константы СТВ на атоме азота НР.

Третья глава посвящена изучению механизма реакции внутримолекулярного Н-переноса и применению новых стерически затруднённых НР для контроля полимеризации метилметакрилата. В первой части главы на примере ряда циклических алкоксиаминов методами теории функционала плотности был рассмотрен механизм реакции внутримолекулярного Н-переноса. Показано, что реакция внутримолекулярного Н-переноса протекает в 2-х стадийном процессе с образованием N-оксидного интермедиата с его последующей перестройкой в гидроксилламин. Лимитирующей стадией реакции является первая стадия образования N-оксида, которая протекает через образование 5-членного переходного состояния. Геометрия переходного состояния является жёстко заданной и не зависит от структуры алкоксиамина. Во второй части главы экспериментально изучена кинетика гомолиза и реакции Н-переноса для новых стерически затруднённых НР. Показано, что для исследованных соединений реакция Н-переноса по внутримолекулярному механизму не протекает, а вклад реакции межмолекулярного Н-переноса составляет 1-3%. Продемонстрирована применимость новых НР для контроля полимеризации метилметакрилата: проведена полимеризация метилметакрилата в контролируемом режиме до 55% конверсии мономера с высокой долей «живых» цепей в конечном полимере.

Четвёртая глава посвящена численному исследованию влияния условий полимеризации с захватом спина на кинетику процесса и характеристики получаемого полимера. Применён метод моментов молекулярно массового распределения для расчёта степени полимеризации

(DP_n) и индекса полидисперсности (PDI) получаемого полимера. Показано, что основное влияние на процесс ESCP оказывает скорость инициирования полимеризации и протекание побочной реакции диспропорционирования макронитроксильного радикала и радикала растущей полимерной цепи. Предложен подход к определению оптимальных условий полимеризации.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Радикальная полимеризация. Живая контролируемая полимеризация. Виды РКП

Радикальная полимеризация (РП) представляет собой цепной процесс, состоящий из 3-х стадий: инициирование, рост цепи и обрыв цепи (рисунок 1.1). На стадии инициирования образуется первичный радикал роста, который в реакции с молекулами мономера образует радикал полимерной цепи. Для инициирования радикальной полимеризации традиционно используются термически нестабильные соединения, разлагающиеся с образованием радикальных продуктов. Среди этого класса наибольшее распространение приобрели перекиси (перекись бензоила, перекись третбутила и др.) [1-4] и азосоединения (азо-бис-изобутиронитрил и др.). [3-7] Кроме того, инициирование радикальной полимеризации можно производить фотолизом введённого в систему фотоинициатора или молекул мономера. [8,9] В то же время, для ряда мономеров, в том числе стирола, при высоких температурах протекает процесс самоинициирования. [10,11]

На стадии роста радикал полимерной цепи присоединяет к себе молекулы мономера, тем самым увеличивая длину полимерной молекулы. Далее радикал роста полимерной цепи гибнет в реакциях рекомбинации и диспропорционирования с себе подобной молекулой. Ввиду высокой концентрации радикальных частиц в системе реакция квадратичного обрыва протекает достаточно эффективно, что приводит к короткому времени жизни радикала полимерной цепи (1-10 с) по сравнению со временем РП. По этой причине разные полимерные цепи растут в разных реакционных условиях (концентрация мономера, вязкость среды) и достигают разной длины, что приводит к широкому молекулярно-массовому распределению (ММР). Теоретическим пределом снизу для индекса полидисперсности (PolyDispersity

Index $PDI = \frac{M_w}{M_n}$, где M_w - средневзвешенная молекулярная масса, M_n -

среднечисленная молекулярная масса) полимера, прилучаемого в процессе РП, является 1.5 если все цепи гибнут в реакции (1.4), и 2 – если обрыв цепи протекает только в реакции (1.5). [12]

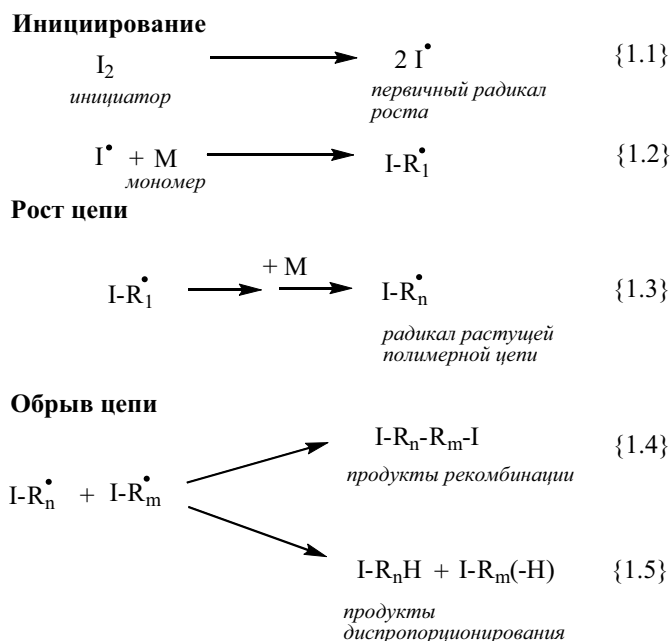


Рисунок 1.1 – Механизм радикальной полимеризации.

В отличие от РП в процессе ионной полимеризации, открытой Шварцем в 1956г., растущие полимерные цепи не вступают в реакцию между собой вследствие высокого кулоновского барьера. Поэтому время роста полимерной цепи в ионной полимеризации равно времени всего процесса, и при условии быстрого инициирования все полимерные цепи начинают расти примерно в одно время, растут в одинаковых условиях и достигают примерно одинаковой длины. Таким образом, конечный полимер обладает узким ММР со значением PDI близким к 1. Кроме того, полимерный продукт ионной полимеризации способен к продолжению роста при добавлении новой порции мономера. [13] Однако, наряду со всеми очевидными преимуществами ионной полимеризации существуют и существенные недостатки этого процесса: не все функциональные мономеры могут полимеризоваться в рамках ионной полимеризации, требуется тщательная очистка реагентов.

С целью объединить преимущества радикальной полимеризации (мягкие реакционные условия, широкий круг мономеров) и ионной полимеризации

(узкое ММР, возможность реинициирования полимеризации) в 1982 г Отсу сформулировал концепцию «живой» контролируемой радикальной полимеризации: «Необходимо найти стабильный радикал X, аддукт которого с радикалом полимерной цепи, R-X, способен диссоциировать на радикальные частицы, кроме того X не должен инициировать полимеризацию. В этом случае полимеризация будет протекать в «живом» контролируемом режиме».[14]

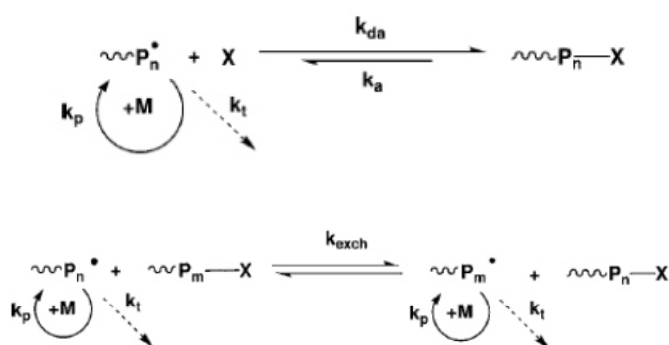


Рисунок 1.2 – Типы реакций обратимого обрыва растущей полимерной цепи.

В этой же работе Отсу использовал трифенилметильный радикал для контроля полимеризации ММА при 60°C. Как и в случае ионной полимеризации Отсу пронаблюдал линейный рост молекулярной массы поли-ММА с конверсией мономера (рисунок 1.3), кроме того конечный полимер обладал способностью к реинициированию полимеризации ММА при 80°C. Однако авторам не удалось достигнуть аналогичных результатов при полимеризации стирола. Трифенилметильный радикал ингибировал полимеризацию стирола вследствие более высокой по сравнению с ММА энергией связи углерода полимерной цепи с тритилом.

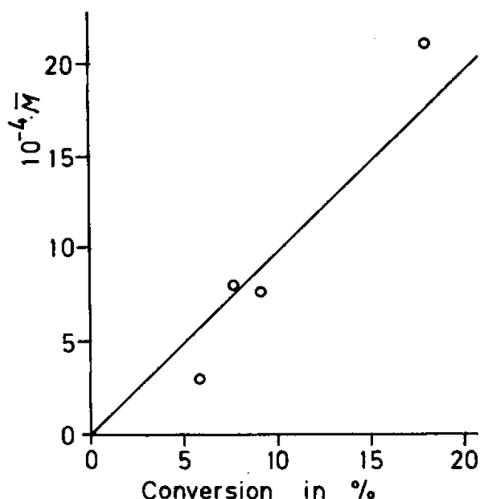


Рисунок 1.3 – Изменение молекулярной массы полимера с конверсией мономера при полимеризации MMA в массе при 60°С в присутствии трифенилметильного радикала [14]

Прорывом в области «живой» контролируемой радикальной полимеризации явилась работа Соломона с соавторами,[15] в которой авторы использовали нитроксильные радикалы (дитретбутильный нитроксильный радикал, 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оклил (ТЕМПО) и др.) для контроля полимеризации акрилатов. Работу [15] принято считать основополагающей для метода радикальной полимеризации контролируемой нитроксильными радикалами (ПКНР, англ. – Nitroxide Mediated Polymerization, NMP). Позднее были предложены наиболее распространенные на текущий момент методы «живой» контролируемой радикальной полимеризации: радикальная полимеризация с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP, Матяшевский, 1995г) [16-19] и полимеризация через обратимое присоединение и фрагментацию дитиоэфиров (Reversible Addition Fragmentation Transfer Polymerization, RAFT, Риззардо, 1998г) [20-23].

1.2 РКП в присутствии НР. Механизм, кинетика

Кинетическая схема ПКНР, как и обычная РП, состоит из трех стадий: инициирование, рост цепи и обрыв цепи. Единственным отличием является присутствие в кинетической схеме ПКНР дополнительной реакции обратимой рекомбинации алкильных радикалов с НР (реакция {1.8}, рисунок 1.4).

Введение этой реакции в механизм полимеризации позволяет существенно понизить концентрацию радикалов полимерных цепей в реакционной смеси, что, в свою очередь, приводит к снижению вероятности необратимой рекомбинации/диспропорционирования двух полимерных радикалов (реакции {1.9}-{1.10}, рисунок 1.4).

Большая часть полимерных цепей к моменту окончания реакции содержит алкоксиаминовый фрагмент, т.е. является «спящей» цепью, следовательно, они могут в дальнейшем выступать макромолекулярными инициаторами полимеризации для приготовления блок-сополимеров («живые» полимеры). Снижение вероятности бимолекулярного обрыва приводит к снижению полидисперсности получаемого полимера до 1.01-1.5. Кроме того, «живая» контролируемая радикальная полимеризация дает уникальные возможности дизайна архитектуры получающегося полимера: понижая температуру, можно добиться полного присоединения нитроксильных радикалов к макрорадикалам, а затем реиницировать полимеризацию, подняв температуру, уже в присутствии другого мономера. Таким образом, можно получить блок- и градиентные сополимеры. Изменяя структуру инициатора полимеризации, можно получать различные по архитектуре макромолекулы - звездообразные, привитые, дендримерные, сетчатые полимеры (рисунок 1.5).

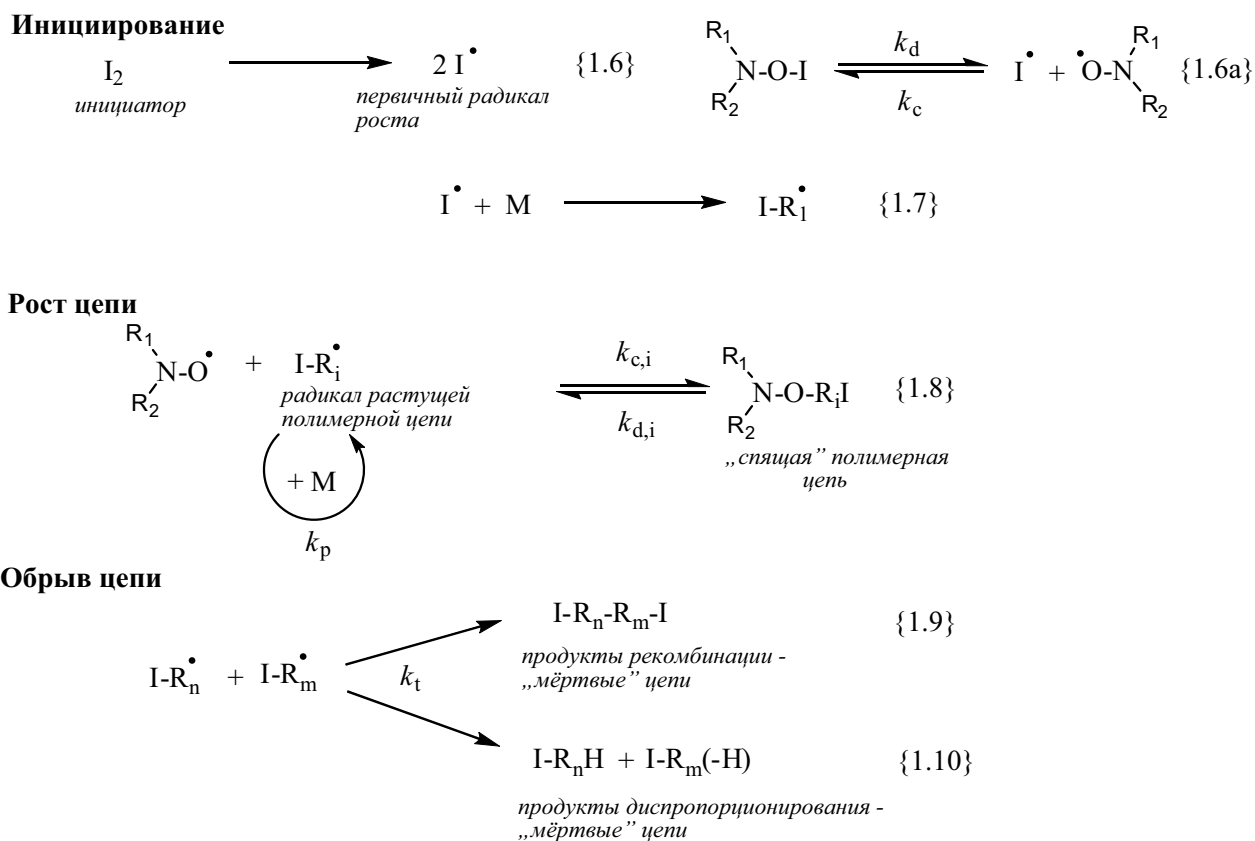


Рисунок 1.4 – Механизм радикальной контролируемой полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов.

Еще одним свойством «живой» радикальной полимеризации, контролируемой нитроксильными радикалами, является возможность получения полимеров с заданной молекулярной массой. Действительно, зная соотношение медиатора и мономера, а также эффективность инициатора (для алкоксиаминов эффективность инициации равна 1), можно рассчитать молекулярную массу получаемого полимера.

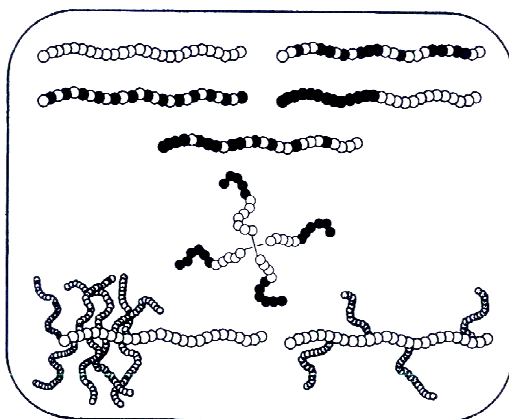


Рисунок 1.5 – Структуры полимеров, получаемых методом «живой» радикальной полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов.

Эффект Фишера –Ингольда

Механизм ПКНР основан на так называемом «эффекте Фишера-Ингольда» (в зарубежной литературе «Persistent Radical Effect»), описанном независимо Фишером [24-26] и Фукудой. [27]

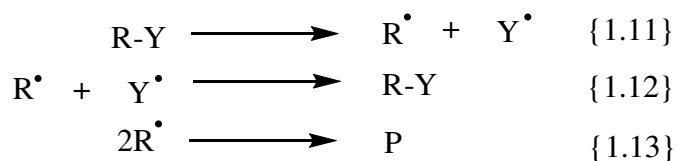


Рисунок 1.6. Схема реакций, иллюстрирующая эффект Фишера-Ингольда.

Кинетика схемы реакций (рисунок 1.6), протекающих при участии двух частиц – короткоживущей частицы R^\bullet и стабильной частицы Y^\bullet , разбивается на 3 стадии (рисунок 1.7 а). В начальный момент времени концентрация частиц R^\bullet и Y^\bullet растёт линейно пропорционально константе скорости k_d . Этот период длится до того момента пока концентрации частиц R^\bullet и Y^\bullet не станет достаточной для эффективного протекания бимолекулярных реакций (1.12) и (1.13). Протекание реакции необратимой гибели короткоживущих частиц R^\bullet (1.13) приводит к уменьшению их концентрации и, как следствие, к медленному накоплению стабильных радикалов Y^\bullet . Таким образом, с течением времени реакция (1.12) всё больше превалирует над реакцией (1.13) и основным продуктом схемы реакций (1.11)-(1.13) является R-Y. На больших временах процесса концентрация короткоживущего радикала R^\bullet достигает нуля, а

концентрация стабильного радикала Y^\bullet достигает максимального значения, равного начальной концентрации $R-Y$. Преимущественное образование продукта $R-Y$, впервые описанное в работе Бахман с колл. [28], в среднем временном режиме представляет собой суть «эффекта Фишера-Ингольда». В случае ПКНР роль стабильного радикала Y^\bullet выполняет нитроксильный радикал, роль короткоживущего радикала R^\bullet - радикал растущей полимерной цепи, а продукт их рекомбинации $R-Y$ – высокомолекулярный алкоксиамин.

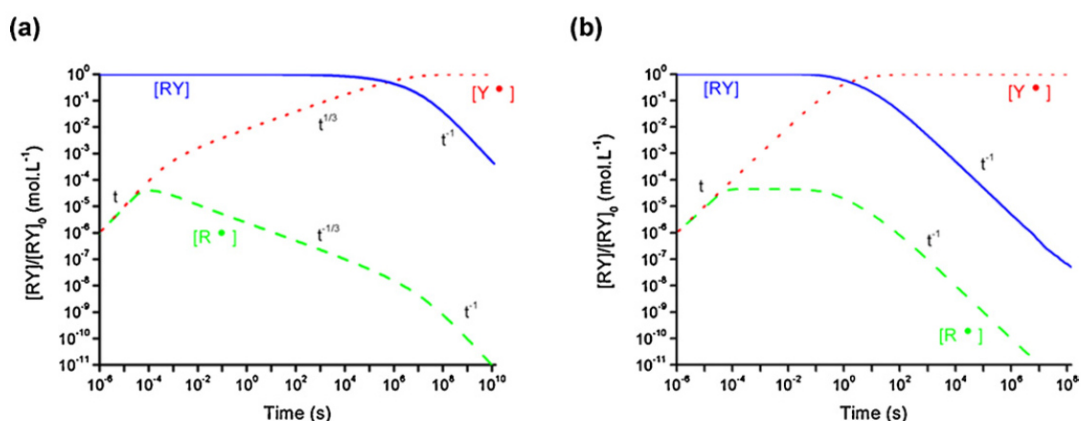


Рисунок 1.7 – Зависимость концентраций $R-Y$, R^\bullet и Y^\bullet от времени в двойных логарифмических координатах. $[R-Y]_0 = 5 \cdot 10^{-2} M$, $k_d = 10^{-2} c^{-1}$, $k_t = 10^8 M^1 c^{-1}$, $k_c = 10^7 M^1 c^{-1}$ (a) и $k_c = 10^4 M^1 c^{-1}$ (b) [29]

Теоретический анализ кинетики схемы реакций представленной на рисунке 16, проделанный независимо Фишером [30] и Фукудой [27] даёт следующие временные зависимости для концентраций R^\bullet и Y^\bullet :

$$[Y^\bullet] = \left(\frac{3k_t k_d^2 [R-Y]_0^2}{k_c} \right)^{1/3} t^{1/3} \quad (1.1)$$

$$[R^\bullet] = \left(\frac{k_d [R-Y]_0}{3k_t k_c} \right)^{1/3} t^{-1/3} \quad (1.2)$$

Стоит отметить, что эти выражения справедливы только при выполнении условия [29]:

$$\frac{k_d}{k_c} = K < \frac{k_c [R-Y]_0}{4k_t} \quad (1.3)$$

При невыполнении условия (1.3) реакция 1.12 протекает с низкой эффективностью, таким образом, Y^\bullet практически не участвует в процессе, концентрация R^\bullet достигает стационарного уровня, а концентрация Y^\bullet линейно растёт вплоть до достижения максимального значения (рисунок 1.7 б)

Экспериментальное подтверждение эффекта Фишера-Ингольда было сделано в работе Коте с колл. [26] при термическом разложении алкоксиамина кумил-ТЕМПО в отсутствие кислорода (рисунки 1.8-1.9). Было показано, что в отсутствие ловушки алкильных радикалов время жизни алкоксиамина значительно увеличивается, а кинетики накопления нитроксильного радикала не являются экспоненциальными.

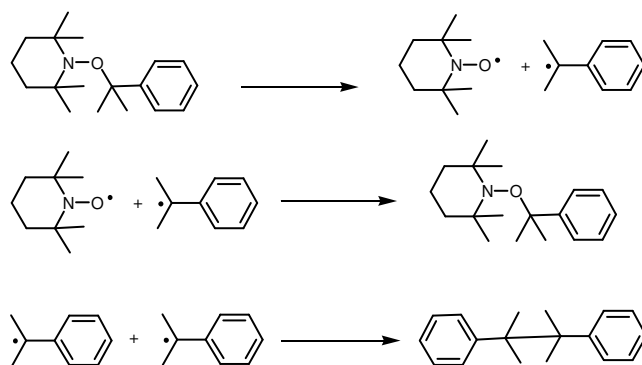


Рисунок 1.8 – Разложение алкоксиамина ТЕМПО-кумил в отсутствие ловушки радикалов.
[26]

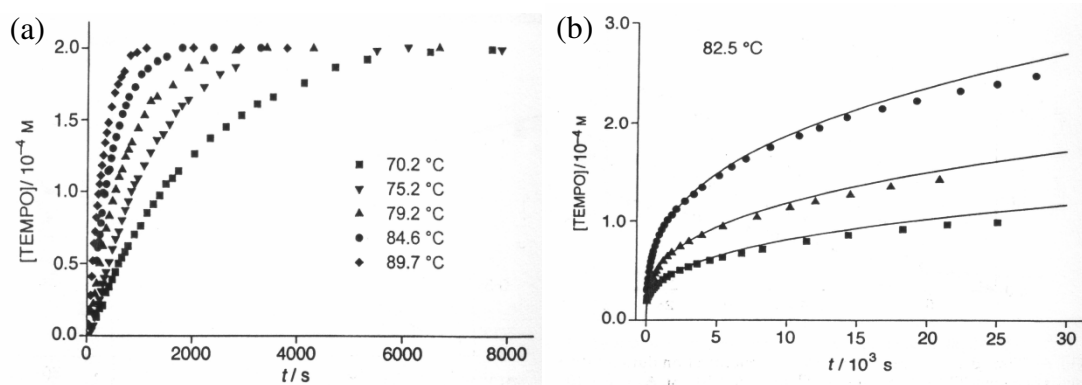


Рисунок 1.9 – Кинетики накопления ТЕМПО при разложении алкоксиамина ТЕМПО-кумил (RY): а) в присутствии 25-кратного избытка ловушки алкильных радикалов, $[RY]_0 = 0.2$ ммоль/л, 100% конверсия за 3000 сек. при $T=79.2$ °C; б) в отсутствии ловушки алкильных радикалов. (●) $[RY]_0 = 12$ ммоль/л, 2% конверсия за 30000 сек. при $T=82.5$ °C. (▲) $[RY]_0 = 5$ ммоль/л; (■) $[RY]_0 = 2.5$ ммоль/л. [26]

При полимеризации «эффект Фишера-Ингольда» приводит к достаточно сильному, хотя и полностью не исчезающему, подавлению необратимого бимолекулярного обрыва цепи в системе уже за время порядка секунды (концентрация стабильного радикала к этому моменту на два порядка превышает концентрацию алкильного). При этом доля накопленных продуктов бимолекулярного обрыва составляет обычно не более нескольких процентов за все время полимеризации [31].

Инициирование ПКНР.

Инициирование реакции контролируемой полимеризации в присутствии НР можно проводить двумя способами: 1) инициирование с помощью обычных инициаторов радикальной полимеризации – пероксидных и азо-соединений (реакция 1.6, рисунок 1.4), с добавлением свободного нитроксильного радикала, [15] 2) инициирование с помощью алкоксиаминов, которые при термоллизе образуют как иницирующий алкильный радикал, так и контролирующий НР в соотношении 1:1 (реакция {1.6а}, рисунок 1.4). [32,33] Первый вариант наиболее легко осуществим – он не требует синтеза дополнительных соединений. Однако эффективность инициирования полимеризации для таких соединений обычно не достигает 100%. [34] Кроме того на начальном этапе

полимеризации ввиду большого избытка НР равновесие в реакции 1.8 (рисунок 1.4) сильно сдвинуто в сторону «спящих» цепей, поэтому наблюдается период индукции, который увеличивает время всего процесса. Во втором случае для проведения полимеризации требуется синтез алкоксиамина, однако индукционный период не наблюдается, и эффективность инициирования равна 100%. В любом случае, время, за которое происходит инициирование, должно быть много меньше времени полимеризации. Именно это условие позволяет достигать контролируемого роста молекулярной массы полимера с конверсией мономера, так как в случае быстрого инициирования все полимерные цепи продолжают свой рост в одинаковых условиях. На рисунке 1.10 приведены зависимости молекулярной массы полистирола от конверсии при инициировании алкоксиаминами с различной константой термолиза. [35] Показано, что только в условиях быстрого инициирования (эксперименты 2 и 3) полимеризация протекает в контролируемом режиме.

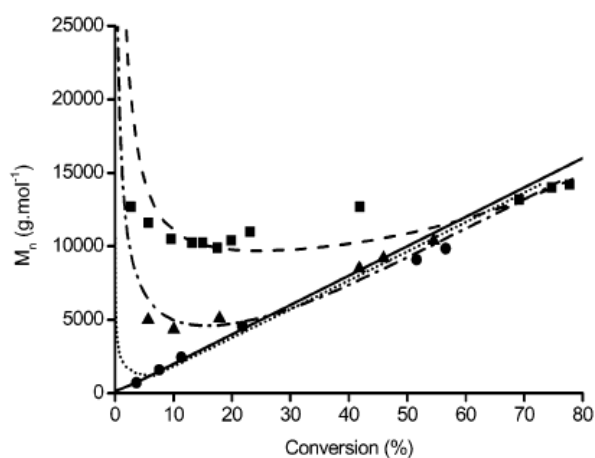


Рисунок 1.10 – Зависимость молекулярной массы полистирола от конверсии мономера при инициировании полимеризации алкоксиаминами с различной константой скорости гомолиза: ■ - $k_d = 3.6 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$, ● - $k_d = 2.3 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, ▲ - $k_d = 1.7 \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$. [35]

Фазовые диаграммы Фишера

В работе Фишера [36] найдено аналитическое решение кинетической схемы «живой» полимеризации иницируемой алкоксиамином (рисунок 1.4) и приведены аналитические выражения, позволяющие предсказать время полимеризации $t_{90\%}$ (выражение (1.4)), индекс полидисперсности получаемого

полимера PDI (выражение (1.5)) и долю «мертвых» цепей ϕ – продуктов реакции необратимого обрыва цепи (выражение (1.6)):

$$t_{90\%} = \frac{(2 \ln 10)^{3/2}}{3k_p^{3/2}} \left(\frac{k_t}{K[I]_0} \right)^{1/2} \quad (1.4)$$

$$PDI_{\infty} = 1 + \frac{[I]_0}{[M]_0} + \left(\frac{\pi k_p^3 [I]_0}{k_d k_c k_t} \right)^{1/2} \quad (1.5)$$

$$\phi = \left(\frac{2k_d k_t \ln 10}{k_c k_p [I]_0} \right)^{1/2} \quad (1.6)$$

где k_d – константа скорости гомолиза алкоксиамина, k_c – константа скорости обратной реакции рекомбинации нитроксильного и алкильного радикалов, $K = k_d/k_c$ – константа равновесия, k_t и k_p – константы скорости рекомбинации двух алкильных радикалов и присоединения мономера к растущей цепи, соответственно. $[I]_0$ и $[M]_0$ – начальные концентрации инициатора и мономера.

С помощью уравнений (1.4)-(1.6) можно определить характер полимеризации в присутствии определённого нитроксильного радикала. Для этого в координатах k_d от k_c строятся графики уравнений (1.4)-(1.6) с желаемыми параметрами полимеризации, которые разбивают плоскость k_d/k_c на зоны, каждая из которых характеризуется определённым режимом протекания полимеризации (рисунок 1.11). Зона А соответствует протеканию полимеризации в контролируемом режиме с заданным числом «живых» цепей, но в течение длительного времени. Зона В соответствует протеканию полимеризации с заданным количеством «живых» цепей, но со слабым контролем и большим временем полимеризации. Зона С – «живая» полимеризация со слабым контролем, но с коротким временем полимеризации. Зона Х – «неживая» и неконтролируемая полимеризация. Зона D соответствует оптимальным параметрам скорости, контроля и количества «живых» цепей. Таким образом, попадание/непопадание констант k_d и k_c для того или иного нитроксильного радикала в область D позволяет судить о его

применимости/неприменимости в «живой» контролируемой полимеризации. Подобная визуализация называется диаграммой Фишера [37]. При построении диаграммы Фишера константы скорости k_d и k_c полагают независимыми от длины растущей полимерной цепи, что в общем случае не соответствует действительности. Например, при построении диаграммы Фишера в случае полимеризации метилметакрилата, для учета изменения констант скорости при росте полимерной цепи k_c уменьшают в 10 раз, а k_d увеличивают в 15 раз.[38]

Следует особо отметить, что диаграмма Фишера не учитывает влияния возможных побочных реакций на кинетику ПКНР. Она представляет собой случай «идеальной» полимеризации. На практике диаграммы Фишера применяют для оценки применимости тех или иных алкоксиаминов для полимеризации конкретного мономера. [39]

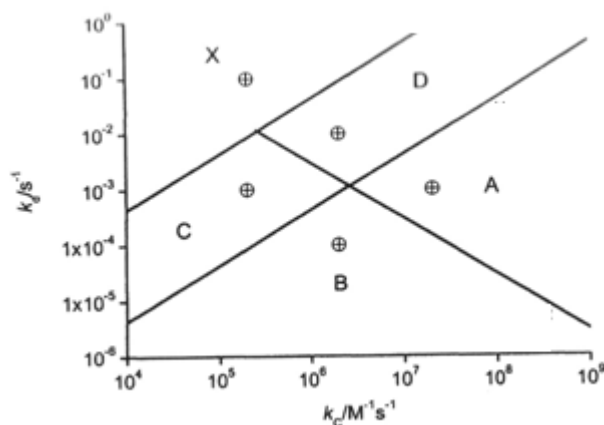


Рисунок 1.11 – Общий вид диаграммы Фишера.

Параметры полимеризации

Как обсуждалось выше, протекание полимеризации в оптимальном режиме соответствует зоне D на диаграмме Фишера (рисунок 1.11). Аналитически этой области соответствуют неравенства (1.7)-(1.9), естественным образом вытекающие из уравнений (1.4)-(1.6). Из этой системы неравенств можно выделить параметры, характеризующие режим полимеризации.

$$\frac{k_d}{k_c} \geq \frac{(2 \ln 10)^3}{9k_p^3} \frac{k_t}{t_{90\%}^2 [I]_0} \quad (1.7)$$

$$k_d k_c \geq \left(PDI - 1 - \frac{[I]_0}{[M]_0} \right)^{-2} \left(\frac{\pi k_p^3 [I]_0}{k_t} \right) \quad (1.8)$$

$$\frac{k_d}{k_c} \leq \frac{\phi^2 k_p [I]_0}{2k_t \ln 10} \quad (1.9)$$

Время полимеризации $t_{90\%}$, индекс полидисперсности PDI и доля «мёртвых» цепей ϕ определяются желаемыми характеристиками полимеризации. Начальные концентрации инициатора $[I]_0$ и мономера $[M]_0$ определяют среднюю массу конечного полимера и фиксируются её значением. Константы скоростей рекомбинации алкильных радикалов k_t и присоединения молекулы мономера к растущей цепи k_p определяются мономером, используемым в полимеризации. Таким образом, только константы скоростей k_d и k_c определяются как мономером, так и выбранным нитроксильным радикалом, изменение которого приводит к изменению соответствующих констант. Все вышеописанные параметры либо определяются желаемыми характеристиками полимеризации и конечного полимера, либо зависят от выбранного мономера. Таким образом, диаграммы Фишера, построенные для разных мономеров, могут быть совершенно различны, и нитроксильный радикал, подходящий для контроля полимеризации одного мономера, может не подходить для полимеризации другого. В настоящее время не существует единого универсального контролирующего агента радикальной полимеризации. Так радикал TEMPO эффективно контролирует полимеризацию стирола,[32] SG1 [40] и TIPNO [41] могут применяться для полимеризации акрилатных мономеров, а DPAIO [42] – для полимеризации метилметакрилата.

1.3 Способы управления параметрами полимеризации

1.3.1 Влияние стерических и полярных эффектов заместителей на константы скоростей k_d и k_c

На величину констант скоростей k_d и k_c оказывает влияние структура нитроксильного и алкильного радикалов: стерическая затрудненность доступа к радикальному центру и полярные эффекты заместителей. К настоящему времени было синтезировано и исследовано в рамках ПКНР большое количество НР разной структуры, а также алкоксиаминов на основе этих НР с различными алкильными радикалами.[29,39,43,44] Влияние структуры алкильного фрагмента алкоксиамна на скорость гомолиза была наиболее полно изучена для радикалов ТЕМПО и SG1. В работе [45] на основе экспериментальных данных Марк предложил корреляционные выражения ((1.10) для НР ТЕМПО и (1.11) для НР SG1), в которых величина $\log(k_d)$ оценивается с использованием констант Гаметта σ_U , ν , σ_{RS} , определяющие соответственно полярность, стерические эффекты, а также стабилизацию образующегося при гомолизе алкильного радикала.

$$\log(k_d) = -14.8 + 13.6\sigma_U + 6.6\nu + 13.9\sigma_{RS} \quad (1.10)$$

$$\log(k_d) = -14.3 + 19.5\sigma_U + 7.0\nu + 15.3\sigma_{RS} \quad (1.11)$$

Как видно из выражений (1.10)-(1.11) изменение полярности алкильного фрагмента алкоксиамина оказывает большее влияние на константу скорости гомолиза k_d (больше коэффициент при σ_U) в случае более полярного НР SG1 нежели в случае слабо полярного ТЕМПО.

Аналогичный анализ был проделан для определения влияния структуры НР на скорость гомолиза алкоксиамина. В работе [46] была проанализирована скорость гомолиза ряда алкоксиаминов различающихся структурой нитроксильного фрагмента. Автором было получено выражение (1.12),

связывающее значение константы k_d с параметрами определяющими полярность (σ_L) и стерическую затруднённость (E_S) НР.

$$\log(k_d) = -5.88 - 3.07\sigma_L - 0.88E_S \quad (1.12)$$

Значение параметра E_S является отрицательным и его абсолютное значение увеличивается при увеличении размеров заместителей в НР. Таким образом, увеличение стерической затруднённости в нитроксильном фрагменте алкоксиамина приводит к ускорению реакции гомолиза. Значение параметра σ_L положительно для электроноакцепторных групп и поэтому введение таких групп в НР приводит к замедлению скорости гомолиза алкоксиаминов. Напротив, введение электрондонорных заместителей в НР приводит к увеличению k_d .

Основным недостатком вышеописанных корреляционных выражений является тот факт, что не для всех структур существуют экспериментальные данные для параметров $\sigma_{\{U,L,RS\}}$, ν , E_S . Альтернативный подход к оценке констант скоростей k_d и k_c был предложен в работе Ходжсон с соавторами [47]. Для описания зависимости констант k_d (ур. (1.13)) и k_c (ур. (1.14)) от структуры алкильных и нитроксильных радикалов авторы использовали параметры, легко рассчитываемые методами квантовой химии: потенциал ионизации – IP, угол конуса Толмена – θ , энергия стабилизации алкильного и нитроксильного радикалов – RSE и RSE_{nxd}.

$$k_c = -0.408IP - 0.0597RSE - 0.103RSE_{nxd} \quad (1.13)$$

$$k_d = 0.794IP + 5.68\theta + 0.0873RSE + 0.0821RSE_{nxd} - 27.7 \quad (1.14)$$

1.3.2 Влияние pH среды на «живую» контролируруемую полимеризацию

Хотя стерические и полярные эффекты заместителей оказывают сильное влияние на кинетические параметры контролирующего агента полимеризации, они не позволяют изменять кинетические параметры без перестройки контролирующего агента. В недавней работе Еделева с соавторами была

показана возможность обратимо изменять кинетические характеристики контролирующего нитроксильного радикала при его протонировании.[48] Авторами были исследованы алкоксиамины на основе НР имидазолинового типа с несколькими протонируемыми группами. Было показано, что протонирование нитроксильного фрагмента алкоксиамина приводит к уменьшению константы k_d до 14 раз (рисунок 1.12). Кроме того было показано, что протонирование НР приводит к небольшому (до 2-х раз) увеличению константы скорости рекомбинации алкильных и нитроксильных радикалов k_c .

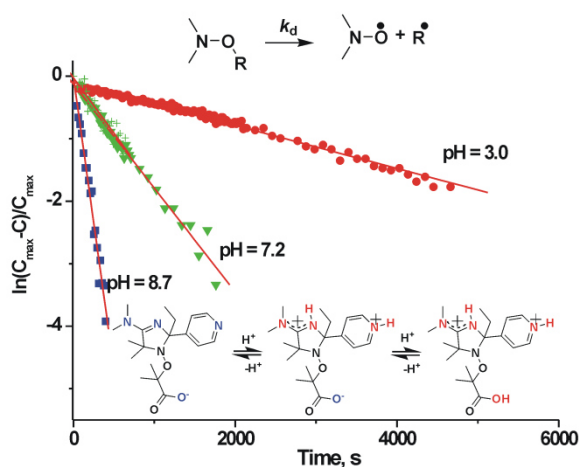


Рисунок 1.12 – Кинетика гомолиза алкоксиамина (структура указана на рисунке) при разных значениях pH раствора [48]

Позднее Маркс с колл. [49] использовал протонируемую модификацию НР TIPNO (рисунок 1.13a) для контроля полимеризации стирола в присутствии и отсутствии кислоты. Было так же показано, что протонирование алкоксиамина на основе исследованного НР приводит к уменьшению скорости гомолиза алкоксиамина.

В работах Марка [50,51] было изучено влияние протонирования элилпиридильного алкильного фрагмента алкоксиамина на основе НР SG1 на скорость гомолиза C-ON связи (рисунок 1.13b). Было показано, что протонирование алкильного фрагмента алкоксиамина, напротив, приводит к ускорению процесса гомолиза алкоксиамина.

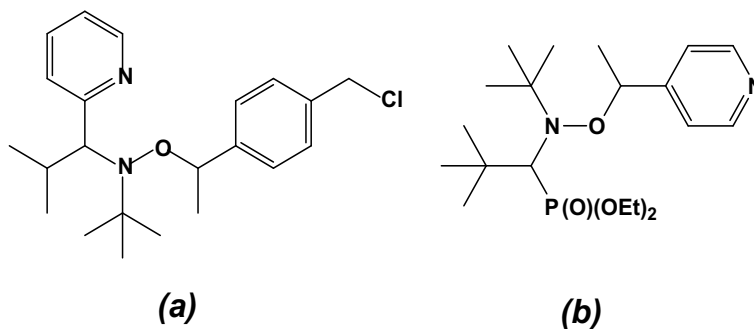


Рисунок 1.13 – Алкоксиамины, исследованные (a) в работе Макрса [49] и (b) в работах Марка [50, 51]

1.4 Влияние побочных реакций на кинетику РКП. Полимеризация метакриловых мономеров

1.4.1 Основные виды побочных реакций ПКНР

На рисунке 1.4 представлен идеальный механизм полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов. В реальных системах возможно протекание побочных реакций, которые могут оказывать существенное влияние на кинетику и характер полимеризации вплоть до полной остановки полимеризации или потери контроля над характеристиками получаемого полимера. Рассмотрим основные побочные реакции, протекающие в процессе ПКНР.

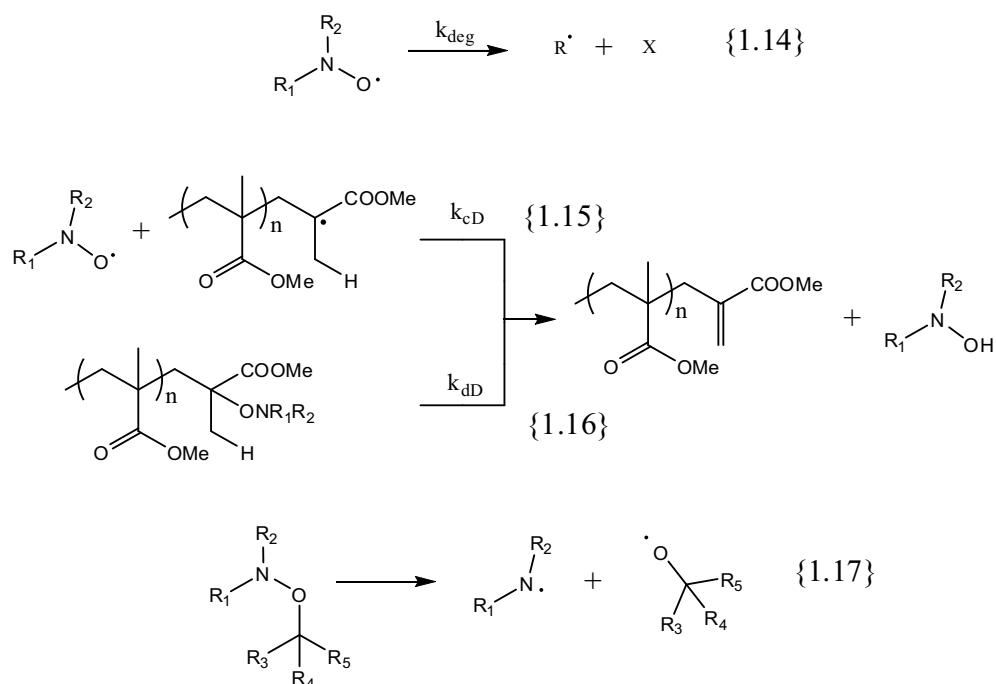


Рисунок 1.14 – Основные типы побочных реакций процесса ПКНР

Разложение НР

Известно, что при типичных температурах ПКНР 100-120°C НР может подвергаться разложению с образованием короткоживущего радикала R^{\cdot} , способного к инициированию полимеризации (реакция {1.14}, рисунок 1.14). [52,53] Как было показано выше (раздел 1.2), в реакционной системе ПКНР образуется избыток стабильных нитроксильных радикалов относительно радикалов растущих полимерных цепей. Это приводит к существенному замедлению процесса полимеризации. Таким образом, медленная гибель НР позволяет ускорить конверсию мономера.[54] В работе [55] Фишер получил аналитическое решение кинетической схемы ПКНР при протекании реакции {1.14}. Было показано, что при выполнении условия (1.15) термическое разложение НР не оказывает существенного влияния на качество получаемого полимера, однако позволяет ускорить процесс полимеризации.

$$k_{\text{deg}} < \left(\frac{3k_p}{\ln 10} \right)^3 \frac{k_c}{k_d k_t^2} [\text{Алкоксиамин}]_0^2 \quad (1.15)$$

Н-перенос при полимеризации метакриловых мономеров

Эффективная полимеризация метакриловых мономеров в «живом» контролируемом режиме методом ПКНР на данный момент всё ещё остаётся нерешённой задачей. Причиной этому является протекание реакции Н-переноса по внутри- и межмолекулярному механизмам (реакции {1.16} и {1.15}, рисунок 1.14).[56-58] Протекание в полимеризационной системе реакции Н-переноса приводит к гибели как контролирующего НР, так и растущей полимерной цепи. В работе [59] показано, что реакция Н-переноса не оказывает существенного влияния на процесс полимеризации (доля макроалкена <10% при конверсии мономера 90%) при выполнении условия (1.16),

$$f_D < 3k_p^{3/2} \frac{\ln(1/0.9)}{(2 \ln 10)^{3/2}} \sqrt{\frac{[\text{Алкоксиамин}]_0}{k_d k_c k_t}} \quad (1.16)$$

где $f_D = \frac{k_{dD}}{k_d} + \frac{k_{cD}}{k_c + k_{cD}}$ – фактор диспропорционирования, описывающий суммарный вклад реакций Н-переноса по внутри- и межмолекулярному механизмам. В случае полимеризации в массе с целевым значением $DP_n=100$ значение f_D должно быть меньше 0.22% для $k_p=2000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ и меньше 6.9% для $k_p=20000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. [59]

В работах Еделева с соавторами [53, 60] было исследовано протекание реакции Н-переноса для алкоксиаминов на основе циклических НР различного строения. Было показано, что введение объёмных заместителей в НР приводит к замедлению реакции Н-переноса как по внутри- так и по межмолекулярному механизмам.

Термолиз СО-N связи

Реакция Н-переноса не наблюдается для НР DPAIO, [60] однако использование НР DPAIO для контроля полимеризации MMA приводит к низкому содержанию «живых» цепей в конечном полимере. Это является следствием протекания одновременно с реакцией гомолиза С-ON связи алкоксиамина побочной реакции термолиза СО-N связи с образованием N и O центрированных радикалов (реакция {1.17}, рисунок 1.14). [60,61] В работе [62] проведено теоретическое изучение протекания реакции {1.17} для НР различного строения. Авторами было показано, что энергетический барьер реакции термолиза СО-N связи не коррелирует с барьером реакции гомолиза С-ON связи алкоксиамина. Реакция термолиза СО-N связи более вероятна для нециклических НР и нитроксильных радикалов индольного типа.

1.4.2 Подходы к полимеризации метакриловых мономеров методом ПКНР

Как и в случае НР DPAIO при термолизе алкоксиаминов на основе НР SG1 реакция внутримолекулярного Н-переноса не протекает, а реакция

межмолекулярного Н-переноса ($f_D = 0.1\%$) согласно выражению (1.16) не оказывает существенного влияния на кинетику полимеризации.[63] Однако нитроксильный радикал SG1 характеризуется высоким значением константы равновесия реакции гомолиза ($K = k_d / k_c$), что приводит к высокому вкладу необратимого обрыва полимерных цепей в процессе полимеризации метакриловых мономеров. В работах Шарлё с колл. был предложен подход к контролю полимеризации MMA методом ПКНР в присутствии SG1 посредством добавления к полимеризационной смеси небольшого количества (4-10%) сомономера: стирола [64, 65] или акрилонитрила [66]. Данный подход позволил авторам провести полимеризацию MMA в «живом» контролируемом режиме до 50% конверсии мономера (рисунок 1.15). В работе [67] было экспериментально показано, что при полимеризации MMA в присутствии НР с добавлением 10% стирола в «спящей» полимерной цепи нитроксильный радикал связан со стирольным звеном, а не с метилметакрилатом. Таким образом, в С-ОН связь вовлечен вторичный атом углерода, что приводит к уменьшению константы равновесия K и, в отдельных случаях, подавлению реакции Н-переноса.

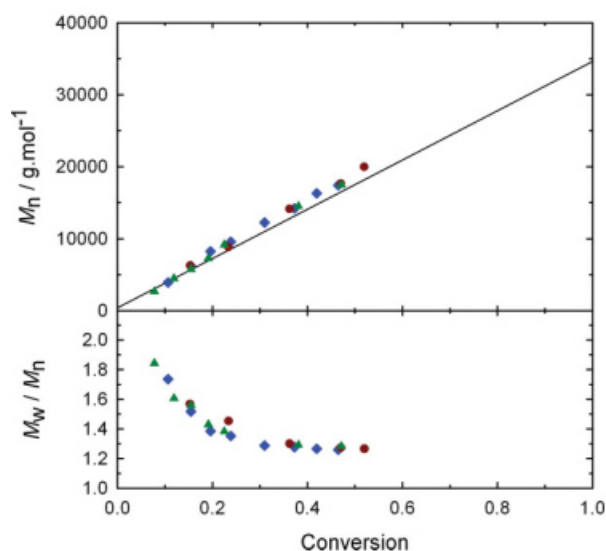


Рисунок. 1.15 – Полимеризация MMA в массе с добавлением 8.8% акрилонитрила в присутствии НР SG1: \blacktriangle – $T=80^\circ\text{C}$; \blacklozenge – $T=90^\circ\text{C}$; \bullet – $T=99^\circ\text{C}$ [66]

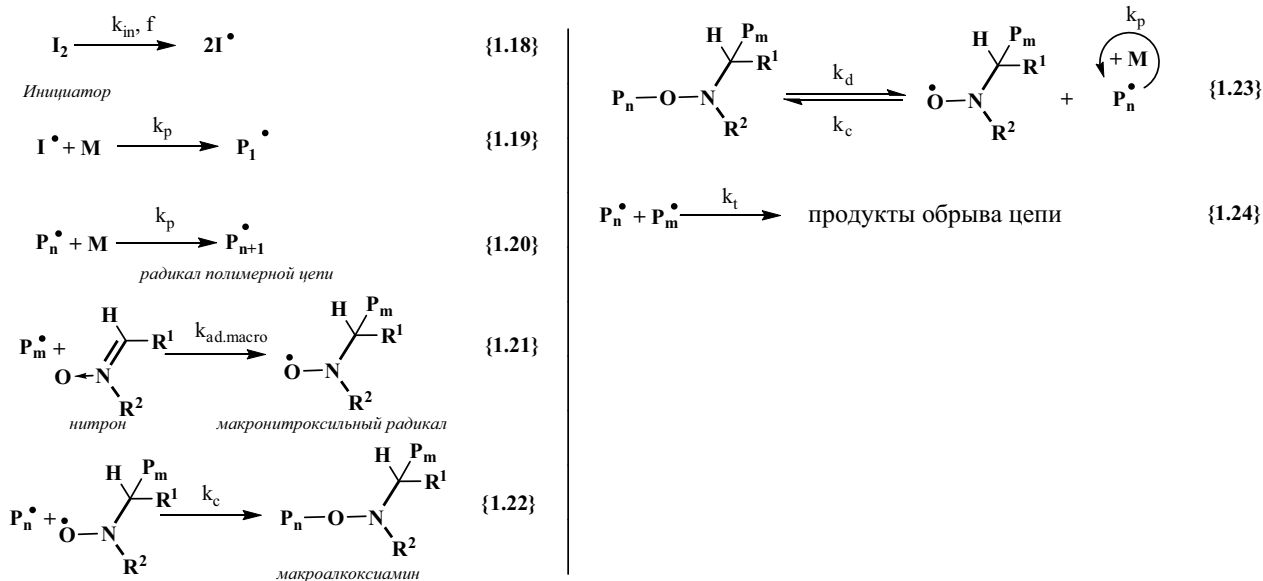
1.5 Радикальная полимеризация с захватом спина. Механизм процесса.

Основные достижения

Как было показано ранее, проведение полимеризации методом ПКНР требует использования нитроксильных радикалов или алкоксиаминов, синтез которых, в свою очередь, может быть нетривиальной задачей. Альтернативный подход, широко описанный в работах Гришина и Детремблюра, предполагает использование вместо НР нитронов и азосоединений.[68-72] При таком подходе нитроксильный радикал образуется *in-situ* в процессе полимеризации в реакции радикала полимерной цепи с нитроном/азосоединением (реакция {1.21}, рисунок 1.16). Полимеризация методом *in-situ* ПКНР* может быть проведена в одном из 2-х подходов:

- 1) Весь процесс полимеризации проводят при фиксированной температуре, достаточной для протекания реакции обратимого гомолиза макроалкоксиамина (реакция {1.23}, рисунок 1.16). Таким образом, образование макроалкоксиамина и рост полимерной цепи происходят одновременно; [73]
- 2) Полимеризацию проводят в 2 этапа. На первом этапе процесса (пререакция) происходит накопление макроалкоксиамина при температуре 60-80°C. Стадия пререакции может проводиться как в присутствии, так и в отсутствии в реакционной смеси мономера. После стадии пререакции температуру реакционной смеси поднимают до 100-120°C для протекания реакции по механизму ПКНР. [74]

* по аналогии с англоязычным термином *in-situ* NMP

Рисунок 1.16 – Механизм *in-situ* ПКНР

В своих работах [75-77] Барнер-Коволлик с соавторами выделили стадию пререакции метода *in-situ* ПКНР в отдельный метод полимеризации, получивший в англоязычной литературе название Enhanced Spin Capturing Polymerization (ESCP). Авторы показали, что проведение полимеризации в присутствии нитрона при низких температурах (50-60°C) позволяет контролировать молекулярную массу получаемого полимера, несмотря на то, что при данных температурах реакция обратимого гомолиза алкоксиамина не протекает. Контроль над молекулярной массой полимера достигается изменением концентрации нитрона в реакционной смеси. Авторами было получено выражение (1.17), позволяющее определить степень полимеризации получаемого полимера в процессе ESCP. Кроме того, выражение (1.17) позволяет экспериментально определять значение константы захвата спина $C_{SC} = k_{ad,macro}/k_p \cdot [75]$

$$DP_n^{-1} = DP_\infty^{-1} + 0.5C_{SC} \frac{[N]}{[M]} \quad (1.17)$$

Получаемый в процессе полимеризации методом ESCP полимер несёт алкоксиаминовую группу, расположенную статистически посередине

полимерной цепи.[76] Данный факт позволяет использовать полученный полимер для синтеза триблоксополимера А-Б-А типа в две стадии.[78]

1.6 Методы изучения основных реакций ПКНР

1.6.1 Экспериментальные методы

Методы измерения констант скорости гомолиза алкоксиаминов k_d .

Среди существующих методов измерения константы скорости гомолиза алкоксиамина k_d наиболее распространены магниторезонансные методы: ЭПР и ЯМР спектроскопия. Для более простой интерпретации экспериментальных данных необходимо подавить обратную реакцию рекомбинации алкильных и нитроксильных радикалов. С этой целью к раствору алкоксиамина добавляют ловушку алкильных радикалов и/или восстановитель НР. Наиболее часто используемым подходом к изменению константы k_d является детектирование накопления НР методом ЭПР.[79] В качестве ловушки алкильных радикалов в этом методе чаще всего используется кислород воздуха. Измерения k_d методом ЭПР спектроскопии накладывает требование на высокую стабильность НР, в противном случае необходимо точно знать константу скорости гибели НР.

Также применяется метод ^1H и ^{31}P ЯМР для анализа кинетики расходования алкоксиамина при термолизе в присутствии различных ловушек алкильных радикалов и восстановителей нитроксильных радикалов. [80] При исследовании кинетики гомолиза методом ЯМР спектроскопии наблюдают изменение интегральной интенсивности линий исходного алкоксиамина, при этом нет требований на термическую стабильность НР. В качестве ловушек алкильных радикалов/восстановителей НР используются фенилгидразин, тиофенол, феноксазин и др., также возможно использование нитроксильных радикалов, отличных от нитроксильного радикала в составе алкоксиамина. В работе Джорджа и колл. [80] представлено определение константы скорости гомолиза k_d методом ^1H ЯМР спектроскопии с использованием кислорода в

качестве ловушки алкильных радикалов. Однако малая концентрация кислорода, растворенного в органическом растворителе ($3 \cdot 10^{-3} \text{M}$), требует работы с слабоконцентрированными растворами алкоксиаминов ($\sim 1 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \text{M}$), что приводит к большим ошибкам измерения вследствие низкого отношения сигнал-шум.

Для определения константы скорости гомолиза фосфорсодержащих алкоксиаминов использование ^{31}P ЯМР спектроскопия позволяет значительно упростить интерпретацию экспериментальных данных.[81]

Наравне с магниторезонансными методами применяются хроматографические методы. В этом случае возможно определение k_d по кинетике накопления продуктов термоллиза алкоксиамина в присутствии различных ловушек алкильных радикалов или восстановителей нитроксильных радикалов. Либо по анализу изменения полидисперсности полимера при термоллизе алкоксиамина в системе, содержащей мономер.[82]

Измерение констант скоростей H-переноса по внутри- и межмолекулярному механизмам.

В работе [60] был предложен метод разделения вкладов реакций межмолекулярного и внутримолекулярного H-переноса (рисунок 1.17). При обратимом гомолизе алкоксиамина реакция H-переноса может протекать по двум механизмам одновременно. Так как оба механизма приводят к одним и тем же продуктам, то анализ продуктов реакции не позволяет разделить вклады 2-х реакций. Для подавления реакции H-переноса по межмолекулярному механизму к раствору алкоксиамина добавляют донор атома водорода, реагирующий с радикальными частицами с образованием диамагнитных продуктов (Эксперимент А, рисунок 1.17). В данном случае кинетика расходования алкоксиамина $[A]$ определяются выражением (1.18), а накопление алкена $[R(-H)]$ выражением (1.19). Анализ кинетики расходования

алкоксиамина и накопления алкена подволяет определить значения констант k_d и k_{dD} .

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_d + k_{dD})t} \quad (1.18)$$

$$[R(-H)] = \frac{k_{dD}}{k_d + k_{dD}} [A]_0 e^{-(k_d + k_{dD})t} \quad (1.19)$$

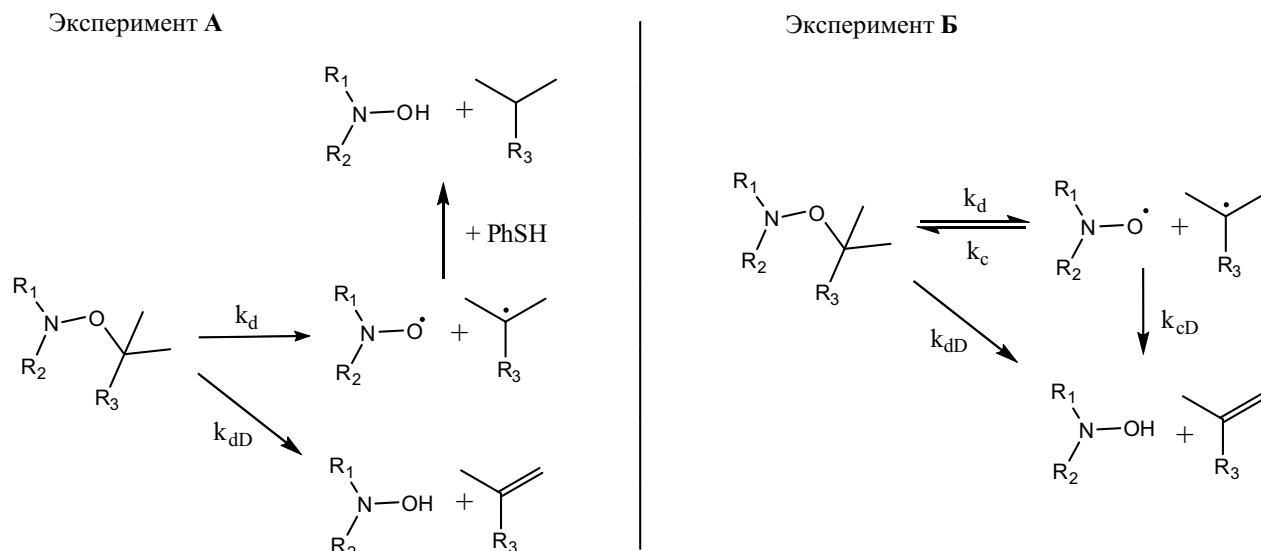


Рисунок 1.17 – Схема реакций, протекающих при термоллизе алкоксиаминов в присутствии (Эксперимент А) и отсутствии ловушки радикалов (Эксперимент Б)

При проведении термоллиза алкоксиамина без ловушки радикалов (Эксперимент Б, рисунок 1.17) расходование алкоксиамина определяется выражением (1.20), где $f_D = \frac{k_{cD}}{k_{cD} + k_c}$. Таким образом, термоллиз алкоксиамина в присутствии и отсутствии ловушки радикалов позволяет разделить вклады реакции Н-переноса по внутри- и межмолекулярному механизмам.

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_{dD} + f_D k_d)t} \quad (1.20)$$

Анализ образцов полимеров.

Изучение кинетики полимеризации проводят путём отбора проб реакционной смеси в течение процесса полимеризации с последующим их анализом. Так конверсию мономера определяют методами ^1H ЯМР спектроскопии по соотношению интегральной интенсивности сигналов

мономера и полимера,[48] гравиметрического анализа [78] и др. Наиболее полную информацию о молекулярно-массовых характеристиках полимерного материала получают методом гель проникающей хроматографии (ГПХ), который позволяет определить форму молекулярно-массового распределения.[73,74] Также существуют альтернативные к ГПХ методы определения массовых характеристик полимеров, такие как вискозиметрический метод, ЯМР спектроскопия и другие.

1.6.2 Теоретические методы

Методы квантовой химии являются мощным инструментом для исследования химических процессов. Своё применение квантовохимические методы нашли и в области радикальной полимеризации контролируемой нитроксильными радикалами. Ввиду больших размеров соединений (алкоксиамины, НР)* реакции ПКНР в основном изучают методами теории функционала плотности (DFT – Density Functional Theory). Штудер с использованием функционалов B3LYP и M06-2X провёл анализ конформаций вновь синтезированных НР и алкоксиаминов.[83] Функционал B3LYP был использован Сири для исследования влияния внутримолекулярной водородной связи [84] и солей карбоксилата в алкильном фрагменте на гомолиз алкоксиамина на основе НР SG1.[85] Каим исследовал реакцию межмолекулярного Н-переноса с использованием комбинации методов DFT (B3LYP) и AM1.[86] В работе [62] Ходжсон и Кут провели комплексное исследование точности расчётов барьера реакции гомолиза С-ОН связи алкоксиаминов разными мало затратными методами квантовой химии, среди которых методы DFT, Хатри-Фока, ONIOM аппроксимация (рисунок 1.18). Авторами показано, что наиболее распространённый функционал B3LYP плохо применим для расчёта энергии разрыва С-ОН связи алкоксиаминов, лучшие результаты среди методов DFT показывает функционалы семейства M0x.

* более 20 атомов 2-го периода

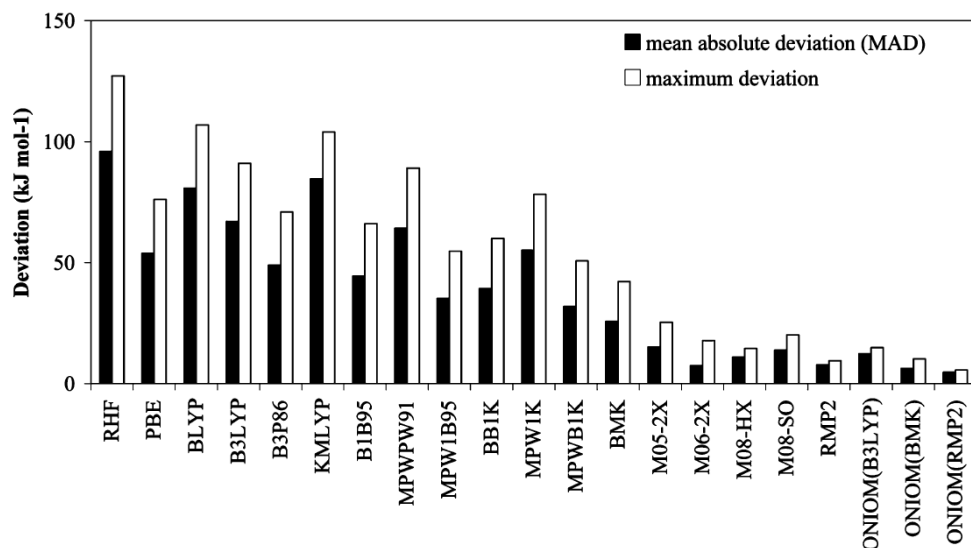


Рисунок 1.18 – Среднее (чёрный столбец) и максимальное (белый столбец) отклонение энтальпии гомолиза C-ON связи в газовой фазе различных алкоксиаминов, производных НР TEMPO, для различных мало затратных методов квантовой химии относительно метода G3(MP2)-RAD

1.7 Постановка задачи

Как следует из вышеизложенного обзора литературы, методы «живого» контролируемого синтеза полимеров, в том числе метод ПКНР, являются мощным инструментом для создания высококачественных полимерных материалов с заданными свойствами. Несмотря на более 20-ти летнюю историю развития, в методе ПКНР всё ещё остаются нерешённые задачи:

1) Отсутствует универсальный контролирующий агент полимеризации, который позволял бы эффективно контролировать полимеризацию широкого круга мономеров. Данный факт существенно затрудняет синтез различных блок сополимеров. В работе [48] рассмотрен подход обратимого изменения кинетических характеристик НР посредством его протонирования. Однако механизм влияния протонирования НР на обратимый гомолиз алкоксиамина остаётся нераскрытым. Это, в свою очередь, затрудняет поиски новых эффективных рН-переключаемых контролирующих агентов ПКНР.

2) Так же не найден НР, способный эффективно контролировать полимеризацию метакриловых мономеров без добавления сомономера. Это

связано с недостатком информации о факторах, влияющих на протекание побочной реакции Н-переноса при обратимом гомолизе алкоксиаминов.

Полимеризация с захватом спина ESCP, предложенная Барнер-Коволликом, [77] является перспективным методом получения блок-сополимеров, однако для данного метода не было проведено детальное исследование влияния условий полимеризации на кинетику процесса и характеристики получаемого полимера.

Таким образом, *цели настоящей работы* –

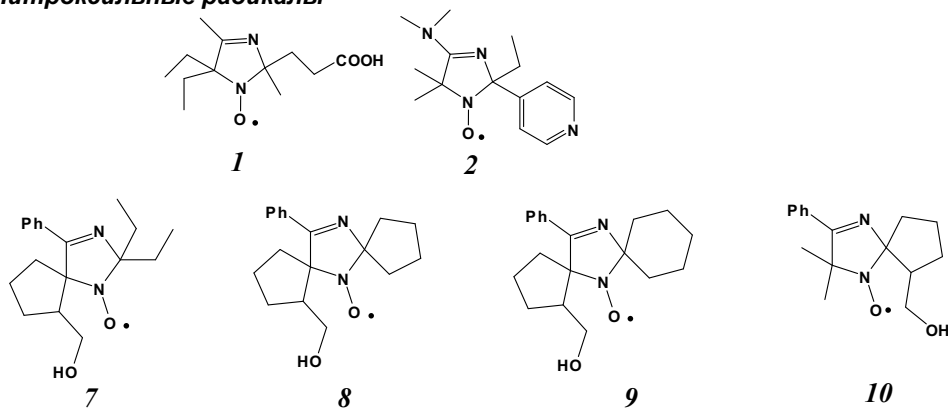
1. выявить факторы, влияющие на:
 - изменение скорости гомолиза алкоксиамина при протонировании;
 - кинетику реакции внутримолекулярного переноса атома водорода;
2. определить влияние условий полимеризации на кинетику процесса ESCP и характеристики получаемого полимера.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие *задачи*:

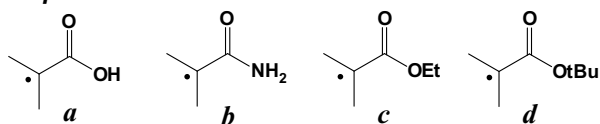
- Провести квантовохимические расчёты термодинамических параметров реакции гомолиза алкоксиаминов и их изменения при протонировании.
- Провести квантовохимические расчёты переходного состояния и термодинамических параметров реакции внутримолекулярного переноса атома водорода и их зависимости от заместителей в нитроксильной группе
- Экспериментально изучить кинетику гомолиза алкоксиаминов на основе новых стерически затруднённых НР, а также исследовать их применимость для контроля полимеризации метилметакрилата.

- Численно исследовать кинетику процесса ESCP и характеристики получаемого полимера в зависимости от условий полимеризации. Определить оптимальные условия проведения процесса ESCP.

Нитроксильные радикалы



Алкильные радикалы



Аллоксиамины

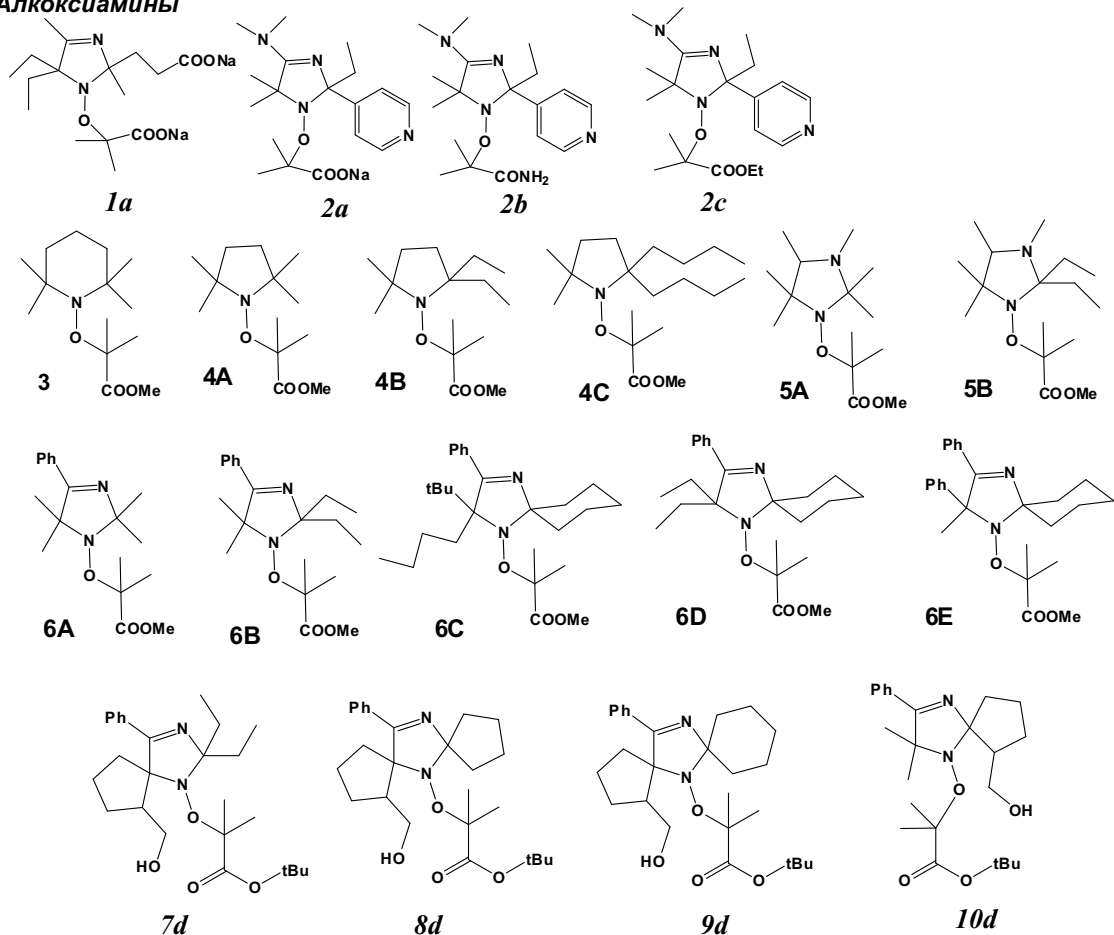


Рисунок 1.19 – Объекты исследования

ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОТОНИРОВАНИЯ НА ГОМОЛИЗ ИМИДАЗОЛИНОВЫХ АЛКОКСИАМИНОВ

Введение

Поиск универсального контролирующего агента полимеризации является на сегодняшний день одной из наиболее актуальных задач в области радикальной контролируемой полимеризации в присутствии нитроксильных радикалов. В 2009 г. в работах Риззардо с колл.[87,88] была предложена идея рН переключаемых контролирующих агентов RAFT-полимеризации. Было показано, что протонирование функциональных групп тиокарбонилтио соединений, используемых в качестве контролирующих агентов в RAFT-полимеризации, приводит к изменению кинетических характеристик реакции передачи цепи. Это в свою очередь позволило авторам провести полимеризацию так называемых «более активированных» и «менее активированных» мономеров с использованием одного контролирующего агента. Позднее в работе Еделева с колл. [48] эта концепция была перенесена на контролируемую полимеризацию в присутствии нитроксильных радикалов. На примере имидазолиновых нитроксильных радикалов (**1** и **2**, рисунок 2.1), содержащих несколько протонируемых функциональных групп, было показано, что протонирование нитроксильного радикала существенным образом изменяет скорость обратимого гомолиза алкоксиаминов.

В настоящей главе приведено квантовохимическое исследование влияния протонирования на обратимый гомолиз алкоксиаминов, ранее экспериментально исследованных в работе Еделева с соавторами (**1a**, **2a-c**, рисунок 2.1). На основании известных значений pK_a были определены существующие в растворе при разных значениях рН протонированные формы алкоксиаминов. Методом теории функционала плотности (функционал M06-2X) были рассчитаны термодинамические характеристики реакции гомолиза

алкоксиамина, а также была проведена корреляция изменения скорости гомолиза алкоксиаминов с изменением энергии стабилизации радикалов, продуктов гомолиза, при протонировании.

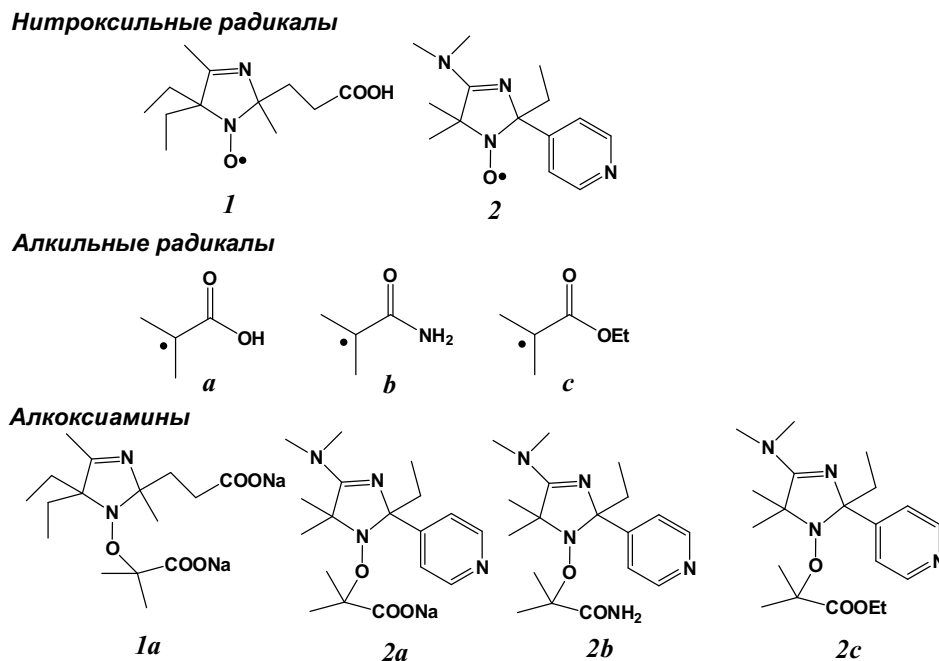


Рисунок 2.1 – Объекты исследования

Экспериментальная часть

Материалы

Растворители: вода- D_2 (Астрахим), метанол- D_4 (Астрахим), этанол, использовались без дополнительной очистки.

Алкоксиамин **2d** был синтезирован согласно методике Матяшевского [89] в лаборатории гетероциклических соединений НИОХ СО РАН к.х.н. И.А. Кирилюком.

Определение констант pK_a функциональных групп алкоксиаминов

Константа pK_a функциональных групп алкоксиаминов **2c** определялись методом 1H ЯМР и оптической спектроскопии. Для измерений использовался 0.02 М раствор алкоксиаминов в эквиобъёмной смеси D_2O и CD_3OD , так как **2c** плохо растворимы в воде. В качестве стандарта в раствор алкоксиамина был добавлен третбутиловый спирт в эквимольной концентрации. рН раствора

изменялся добавлением NaOD или DCl и контролировался pH-метром Multitest-IPL-311, оснащённым стандартным стеклянным электродом производства Aldrich (внешний диаметр 4мм, длина 135мм). Все спектры были записаны на ЯМР спектрометре Bruker Avance 200.

Спектры оптического поглощения записывались на UV-Vis спектрофотометре Agilent 8453E в 3 мл фотометрической кювете. В качестве растворителя использовалась эквиобъёмная смесь воды и этанола.

Константы pK_a определялись аппроксимацией экспериментальных данных выражениями (2.1) и (2.2), где Γ : химический сдвиг (δ) в случае ЯМР эксперимента и оптическая плотность (OD) в случае оптических экспериментов.

$$\Gamma(pH) = \Gamma_{H^+} + \frac{\Gamma - \Gamma_{H^+}}{1 + 10^{pK_a - pH}} \quad (2.1)$$

$$\Gamma(pH) = \frac{\Gamma_{H_2^+} + \Gamma_{H^+} \times 10^{pK_{a1} - pH} + \Gamma \times 10^{pK_{a1} + pK_{a2} - 2pH}}{1 + 10^{pK_{a1} - pH} + 10^{pK_{a1} + pK_{a2} - 2pH}} \quad (2.2)$$

Квантовохимический расчёт структуры алкоксиминов, термодинамики реакции гомолиза и энергии стабилизации радикалов.

Оптимизация геометрии исследованных соединений и расчёт частот колебаний были выполнены с использованием метода теории функционала плотности M06-2X [90] с набором базисных функций 6-31G(d). Электронная энергия была вычислена с использованием функционала M06-2X и набора базисных функций 6-311++G(2df,p). Влияние растворителя было учтено следующим образом: 3 молекулы воды (по одной молекуле на сайт протонирования) были учтены в явном виде, в то время как влияние остального растворителя учитывалось моделью поляризованной сплошной среды (Polarized continuum model, PCM). [91]

Энергия стабилизации радикала (Radical Stabilization Energy, RSE) R_1 относительно базисного радикала R рассчитывалось как изменение энергии Гиббса соответствующей изодесмической реакции:[92]



Результаты и обсуждение

2.1 Измерение констант протонирования pK_a функциональных групп алкоксиамина **2c**

Для определения существующих в растворе протонированных форм алкоксиаминов **1a**, **2a-c** необходимо знать константы pK_a протонируемых функциональных групп. Для алкоксиаминов **1a** и **2a-b** константы pK_a протонируемых групп были получены ранее (Таблица 2.1), [48] в то время как измерения констант pK_a алкоксиамина **2c** были сделаны в рамках настоящей работы.

¹H ЯМР спектроскопия

Измерения константы pK_a для **2c** было сделано как в дейтерированном растворителе, в котором были произведены измерения константы скорости гомолиза k_d , так и в недейтерированном растворителе, что соответствует реальной полимеризационной системе. Измерения в дейтерированном растворителе проводились методом ¹H ЯМР спектроскопии, который позволяет легко и однозначно соотносить измеренную константу pK_a с функциональной группой алкоксиамина.

Химический сдвиг сигналов протонов алкоксиамина **2c** изменяется в зависимости от pH среды (рисунок 2.2 а) при протонировании функциональных групп. Изменение химического сдвига сигнала функциональной группы от pH позволяет определить соответствующее ей значение pK_a . Кривая титрования, построенная по изменению химического сдвига сигнала протонов метильных заместителей амидиновой группы **b** (рисунок 2.2 б), имеет один характерный перегиб, соответствующий значению pK_a протонирования амидиновой группы. Для кривых титрования, построенных по химическим сдвигам ароматических протонов пиридинового кольца **c** и **c'**, наблюдаются два перегиба,

соответствующих протонированию амидиновой группы и пиридинового кольца. Соответствующие значения pK_a равны 7.5 и 3.3 соответственно (рисунок 2.2 b)

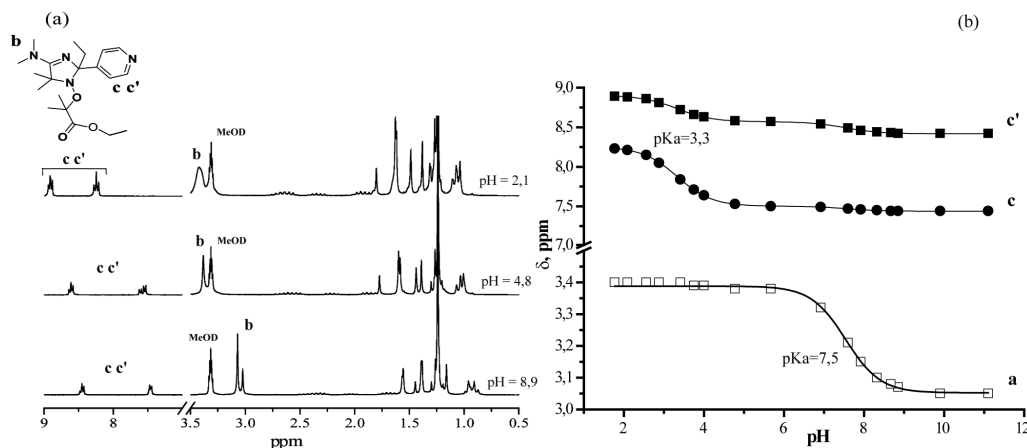


Рисунок 2.2 – Различные формы алкоксиамина **2c** в зависимости от pH и (a) 1H ЯМР **2c** при различных значениях pH, (b) изменение химических сдвигов сигналов протонов алкоксиамина в зависимости от pH и аппроксимация этой зависимости согласно уравнениям (2.1) и (2.2).

Оптическая спектроскопия

Несмотря на то, что метод ЯМР спектроскопии позволяет достаточно просто определять константу протонирования pK_a и проводить идентификацию при протонировании нескольких групп одновременно, у этого метода есть серьезный недостаток. Все измерения проводятся в дейтерированном растворителе, значение pH в котором может отличаться (до 0.5 единиц) [93] по сравнению с недейтерированной средой. Таким образом, измеряемые значения констант pK_a получаются в условиях, которые не соответствуют реальным экспериментам по полимеризации. Поэтому в качестве альтернативного метода для определения констант протонирования pK_a использовался метод оптической УФ-спектроскопии, который позволяет определять константы протонирования функциональных групп по изменению оптического поглощения в зависимости от pH среды.

Протонирование амидиновой группы **2c** приводит к смещению её полосы поглощения в УФ область за счет изменения π -системы амидинового фрагмента. В то время, как протонирование пиридиновой группы приводит к

увеличению её поглощения за счет эффекта сопряжения π -системы пиридинового кольца (рисунок 2.3 а). Изменение оптического поглощения от рН (рисунок 2.3 б) позволяют определить константы pK_a амидиновой группы – $pK_{a1} = 7.8$, и пиридинового кольца – $pK_{a2} = 3.3$ алкоксиамина **2с**. Различия в pK_a функциональных групп алкоксиамина **2с**, полученные разными методами, обусловлены как различным изотопным составом растворителя, так и изменением природы спирта в растворителе.

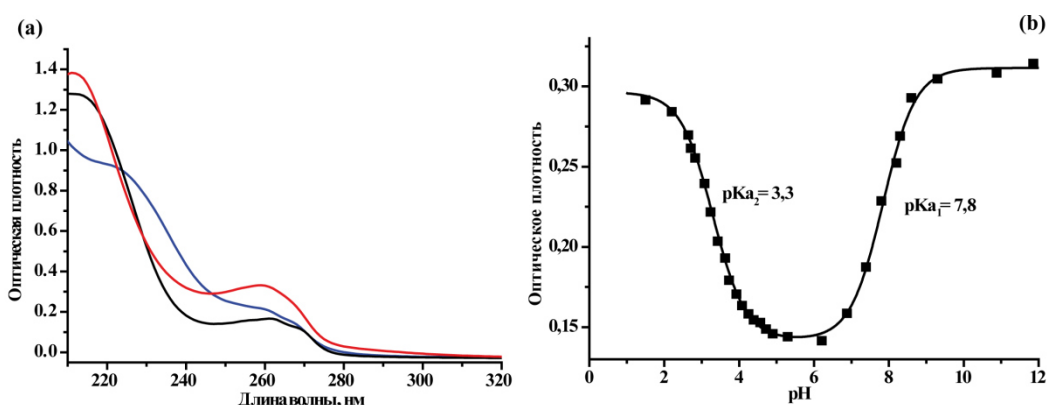


Рисунок 2.3 – Изменение оптических спектров алкоксиамина **2с** (10^{-4} М раствор в смеси воды и этанола (1:1)) в зависимости от протонирования/депротонирования функциональных групп: синяя линия – рН = 11.0, форма I, чёрная линия – рН = 5.3, форма II, красная линия – рН = 1.8, форма III, (b) оптическое поглощение алкоксиамина на длине волны 245 нм в зависимости от рН и аппроксимация этой зависимости согласно уравнению (2.2). Обозначение форм **2с** дано в соответствии с рисунком 2.6

В то же время, хотя в оптических экспериментах определяются значения pK_a , соответствующие условиям экспериментов по полимеризации, этот метод не во всех случаях даёт исчерпывающую информацию о системе. Например, не представляется возможным определение pK_a карбоксильных групп, не сопряжённых с другими группами с интенсивными полосами поглощения. Кроме того, ввиду плохой чувствительности ЭПР при использовании полярных растворителей, эксперименты по измерению константы скорости гомолиза алкоксиамина k_d в водных растворах могут быть проведены только методом ЯМР спектроскопии, что требует использование дейтерированных растворителей. Таким образом, для корректного анализа влияния

протонирования на константу скорости гомолиза алкоксиаминов необходимо использовать значения pK_a , полученные методом ЯМР.

Таблица 2.1 – Значения констант pK_a функциональных групп алкоксиаминов **1a-2c**. pK_{a1} соответствует протонированию имидазольного кольца, pK_{a2} – протонированию заместителя в имидазольном кольце, pK_{a3} – протонированию в алкильной группе алкоксиамина (**2c**).

алкоксиамин	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	растворитель	метод
1a	3.7 ^a	5.7 ^a	4.0 ^a	D ₂ O	¹ H NMR
2a	9.8 ^a	5.25 ^a	4.0 ^b	D ₂ O	¹ H NMR
2b	8.0 ^a	5.0 ^a	0.0 ^b	D ₂ O	¹ H NMR
2c	7.5	3.3	–	D ₂ O/MeOD (1:1)	¹ H NMR
	7.8	3.3	–	H ₂ O/EtOH (1:1)	UV-Vis

^a данные из работы [48].

^b оцененные значения исходя из литературных данных [48] и [94]

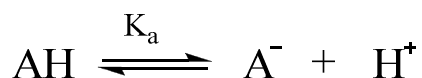
2.2 Определение концентрационной зависимости протонированных форм алкоксиаминов **1a-2c** от pH

В случае алкоксиаминов с несколькими протонируемыми группами при заданном значении pH в растворе может находиться несколько протонированных форм. Таким образом, наблюдаемая константа скорости гомолиза k_d представляет собой среднюю по всем присутствующим в растворе формах величину:

$$k_d = \sum_i A_i k_d^i,$$

где A_i – молярная доля и k_d^i – константа скорости реакции гомолиза протонированной формы алкоксиамина i . Поэтому для анализа pH зависимости константы k_d необходимо знать, какие протонируемые формы алкоксиамина могут присутствовать в растворе и их концентрационную зависимость от pH. Получим аналитические выражения зависимости концентраций протонированных форм алкоксиамина от pH в зависимости от количества протонируемых функциональных групп.

Рассмотрим реакцию депротонирования:



Константа кислотности K_a определяется следующим выражением:

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{AH}]} \quad (2.3)$$

Выражение (2.3) совместно с определением величин pK_a и pH (2.4) позволяет получить выражение (2.5), связывающее концентрации протонированной $[\text{AH}]$ и депротонированной $[\text{A}^-]$ форм при разных значениях pH среды.

$$pK_a = -\log K_a \text{ and } \text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad (2.4)$$

$$[\text{AH}] = [\text{A}^-] \cdot 10^{pK_a - \text{pH}} \quad (2.5)$$

Соединения с 2 протонируемыми группами

Здесь и далее будем считать, что протонирование исследуемого соединения происходит ступенчатым образом, и значение константы pK_a одной функциональной группы не зависит от протонированного состояния других функциональных групп исследуемого соединения. Если молекула A^2 имеет в своём составе 2 протонируемых центра, всего в растворе при разных значениях pH могут присутствовать до 4 разных протонированных форм (рисунок 2.4).

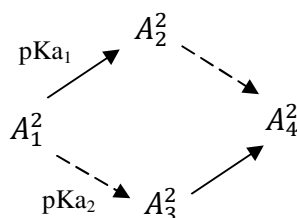


Рисунок 2.4

Используя выражение (2.5), получим выражения связывающие концентрации протонированной формы A_i^2 и полностью депротонированной формы A_1^2 :

$$[A_2^2] = [A_1^2] \cdot 10^{pK_{a1} - pH}$$

$$[A_3^2] = [A_1^2] \cdot 10^{pK_{a2} - pH}$$

$$[A_4^2] = [A_2^2] \cdot 10^{pK_{a2} - pH} = [A_1^2] \cdot 10^{pK_{a1} - pH} \cdot 10^{pK_{a2} - pH}$$

Эти выражения в совокупности с уравнением материального баланса $\sum_{i=1}^4 A_i^2 = A^2$ позволяют найти набор уравнений (2.6), определяющий концентрационную зависимость протонированных форм A_i^2 от pH.

$$\begin{aligned} A_1^2 &= A^2 \frac{1}{(1+10^{pK_{a1}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a2}-pH})} \\ A_2^2 &= A^2 \frac{10^{pK_{a1}-pH}}{(1+10^{pK_{a1}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a2}-pH})} \\ A_3^2 &= A^2 \frac{10^{pK_{a2}-pH}}{(1+10^{pK_{a1}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a2}-pH})} \\ A_4^2 &= A^2 \frac{10^{pK_{a1}-pH} \cdot 10^{pK_{a2}-pH}}{(1+10^{pK_{a1}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a2}-pH})} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Соединения с 3 протонируемыми группами

В случае, когда соединение A^3 имеет в своём составе 3 функциональные группы, способные к протонированию, до 8 разных протонированных форм может существовать в растворе в зависимости от pH (рисунок 2.5).

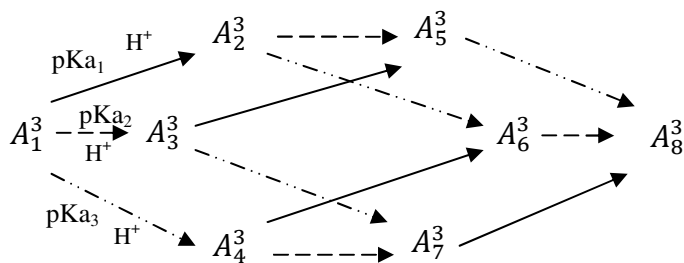


Рисунок 2.5

Аналогично рассмотренному выше случаю, получим набор уравнений (2.7), определяющий концентрационную зависимость протонированных форм A_i^3 от pH:

$$\begin{aligned}
A_1^3 &= A^3 \frac{1}{(1+10^{pK_{a1}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a2}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a3}-pH})} \\
A_2^3 &= A^3 \frac{10^{pK_{a1}-pH}}{(1+10^{pK_{a1}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a2}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a3}-pH})} \\
A_3^3 &= A^3 \frac{10^{pK_{a2}-pH}}{(1+10^{pK_{a1}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a2}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a3}-pH})} \\
A_4^3 &= A^3 \frac{10^{pK_{a3}-pH}}{(1+10^{pK_{a1}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a2}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a3}-pH})} \\
A_5^3 &= A^3 \frac{10^{pK_{a1}-pH} \cdot 10^{pK_{a2}-pH}}{(1+10^{pK_{a1}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a2}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a3}-pH})} \\
A_6^3 &= A^3 \frac{10^{pK_{a1}-pH} \cdot 10^{pK_{a3}-pH}}{(1+10^{pK_{a1}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a2}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a3}-pH})} \\
A_7^3 &= A^3 \frac{10^{pK_{a2}-pH} \cdot 10^{pK_{a3}-pH}}{(1+10^{pK_{a1}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a2}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a3}-pH})} \\
A_8^3 &= A^3 \frac{10^{pK_{a1}-pH} \cdot 10^{pK_{a2}-pH} \cdot 10^{pK_{a3}-pH}}{(1+10^{pK_{a1}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a2}-pH}) \cdot (1+10^{pK_{a3}-pH})} \tag{2.7}
\end{aligned}$$

*Зависимость концентрации протонированных форм алкоксиаминов **1a-2c** от pH*

Выражения (2.6) и (2.7) в сочетании со значениями констант pK_a протонируемых групп алкоксиаминов **1a-2c** (Таблица 2.1) позволяют определить какие формы исследуемых соединений существуют в растворе и их концентрационные зависимости от pH раствора (рисунок 2.6 и рисунок 2.7). Ввиду того, что значения pK_a функциональных групп **1a** близки друг к другу ($pK_{a1} = 3.7$ и $pK_{a3} = 4.0$, таблица 2.1), 4 протонированные формы **1a** одновременно присутствуют в растворе в диапазоне значений pH 3.0-5.0 (рисунок 2.6 и рисунок 2.7 а). В случае **2a**, 3 протонированные формы одновременно присутствуют в растворе в этом же диапазоне значений pH (рисунки 2.6 и 2.7 б). По этой причине, учитывая экспериментальные погрешности при определении констант k_d и pK_a , не представляется возможным достоверно извлечь значения констант k_d^i для индивидуальных протонированных форм алкоксиаминов **1a** и **2a**.

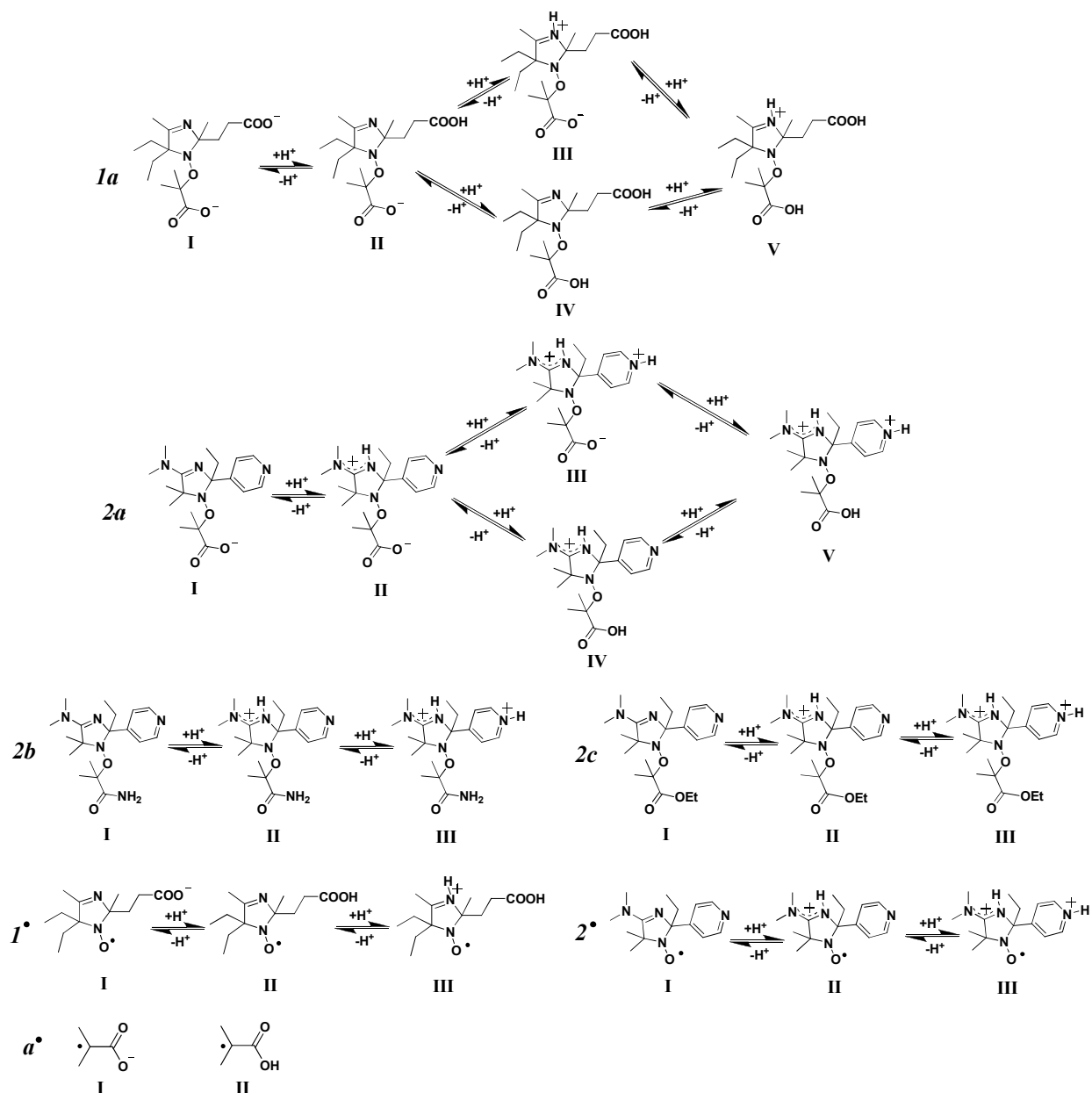


Рисунок 2.6 – Протонированные/депротонированные формы алкоксиаминов **1a-2c**, нитроксильных радикалов **1•**, **2•** и алкильного радикала **a•**, существующих в растворе в диапазоне значений pH 2.0–11.0.

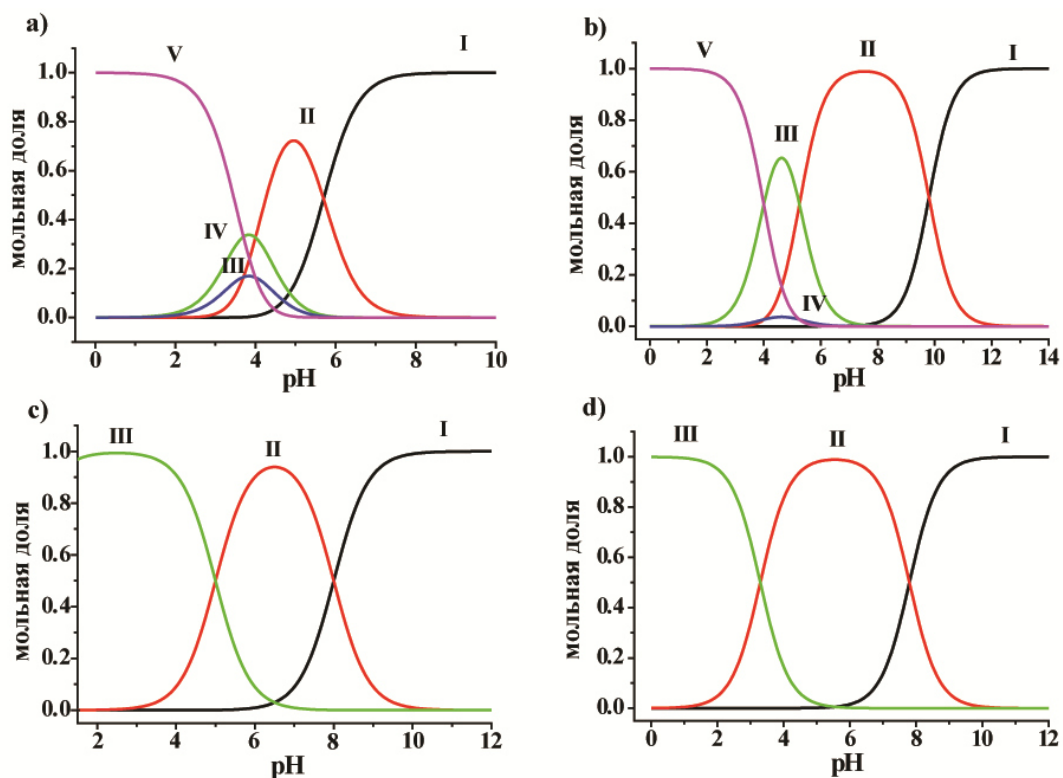


Рисунок 2.7 – Концентрации (в мольных долях) различных протонированных форм алкоксиаминов **1a** (a); **2a** (b); **2b** (c); **2c** (d) в воде (в эквиобъёмной смеси $D_2O/MeOD$ для **2c**) в зависимости от pH.

Для алкоксиамина **2b**, как и **2c**, в диапазоне значений pH 2-12 существуют 3 протонированные формы (рисунок 2.6 и рисунок 2.7 **c**, **d**), это говорит о том, что карбоксамидная группа **2b** остаётся в депротонированном состоянии во всём практически значимом для ПКНР диапазоне pH. Стоит отметить, что при значениях pH 3, 6 и 10 алкоксиамины **2b** и **2c** почти полностью находятся в индивидуальном протонированном состоянии. Этот факт позволил оценить значения констант скорости гомолиза индивидуальных форм алкоксиаминов **2b-c**, а также рассчитать значение эффективной константы k_d в зависимости от pH среды (рисунок 2.8).

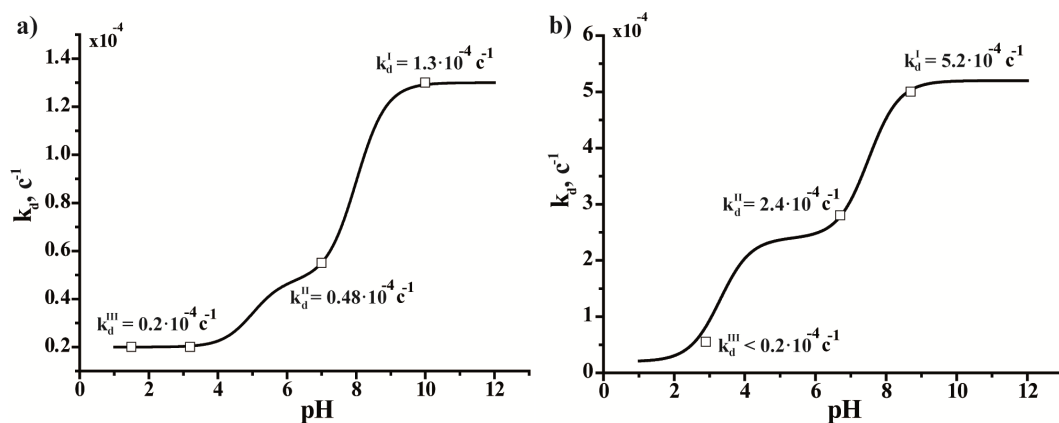


Рисунок 2.8 – зависимость наблюдаемой константы k_d от pH , полученная аппроксимацией экспериментальных данных выражением (2.2): а) – алкоксиамин 2b, б) – алкоксиамин 2с; \square – экспериментальные значения

Таблица 2.2 – Процентное соотношение протонированных форм алкоксиаминов **1a** – **2c**, константы скорости k_d и активационная энергия E_a гомолиза C-ON связи.

Алкоксиамин	форма ^a	Растворитель и значение pH	T, K	$k_d \times 10^4, c^{-1}$ ^b	E_a , ккал/моль ^c
1a	V, IV, III (75.6%, 15.1%, 7.6%)	D ₂ O, pH = 3.0	368	1.2±0.1	29.0
	II, I, IV, III (69.3%, 21.9%, 4.4%, 2.2%)	D ₂ O, pH = 5.2		4.2±0.2	
	I	D ₂ O, pH = 9.5		14.0±0.5	
2a	V, III (90.4%, 9%)	D ₂ O, pH = 3.0	368	2.6 ± 0.1	30.2
	II, III (96.3%, 3.4%)	D ₂ O, pH = 6.7		12.0 ± 0.5	29.1
	II, I (92.6%, 7.4%)	D ₂ O, pH = 8.7		35 ± 2	
	I, II (94%, 6%)	D ₂ O, pH = 11.0		45 ± 2	28.2
2b	III	D ₂ O, pH = 1.5, pH = 3.0	363	0.20 ± 0.02	31.7
	II	D ₂ O, pH = 7.0		0.55 ± 0.01	31.0
	I	D ₂ O, pH = 10.0		1.3 ± 0.1	30.1
2c	III	D ₂ O:CD ₃ OD = 1:1, pH = 3.0	368	0.5 ± 0.05	30.8
	II	D ₂ O:CD ₃ OD = 1:1, pH = 6.7		3.0 ± 0.5	29.6
	I	D ₂ O:CD ₃ OD = 1:1, pH = 8.7		5.0 ± 0.5	29.4

^a обозначения согласно рисунку 2.6. Указаны формы с концентрацией >2%

^b Константы экспериментально измерены в работе [48].

^c Энергия активации рассчитана с использованием предэкспоненциального множителя $A = 2.4 \times 10^{14} c^{-1}$ [95].

Для более детального анализа кинетики гомолиза различных протонированных форм алкоксиаминов были проведены квантовохимические расчёты гомолиза разных протонированных форм **1a-2c**. Стоит отметить, что реакция рекомбинации нитроксильных и алкильных радикалов протекает с небольшим энергетическим барьером.[96] Поэтому для упрощения расчётов, реакцию гомолитического разложения алкоксиаминов можно считать

протекающей без активационного барьера. В этом случае скорость гомолиза алкоксиаминов коррелирует со значением энергии Гиббса реакции Δ_r^0G . Необходимо отметить, что рассчитанная величина Δ_r^0G является оценкой снизу активационного барьера реакции гомолиза $\Delta^\ddagger G_0$.

Таблица 2.3 – Энергия Гиббса Δ_r^0G гомолиза C-ON связи в водном растворе для разных протонированных форм алкоксиаминов **1a-2c**, рассчитанные методом теории функционала плотности M06-2X/6-311++G(2df,p). Энергия сольватации была рассчитана в рамках РСМ

Алкоксиамин	форма ^a	Δ_r^0G , ккал/моль
1a	I	20.9
	II	19.1
	III	21.6
	IV	18.0
	V	21.0
2a	I	21.4
	II	24.7
	III	25.0
	IV	22.6
	V	24.3
2b	I	22.4
	II	24.3
	III	25.2
2c	I	17.5
	II	19.9
	III	20.7

^a обозначения в соответствии с рисунком 2.6.

В таблице 2.3 приведены рассчитанные значения Δ_r^0G реакции гомолиза всех возможных протонированных форм алкоксиаминов **1a-2c** (рисунок 2.6). Как видно из табл. 2.3 и рисунка 2.9 последовательное протонирование нитроксильного фрагмента исследованных соединений приводит к увеличению рассчитанного значения Δ_r^0G , что хорошо согласуется с экспериментальными данными по кинетике гомолиза **1a-2c**. Отметим, что рассчитанное значение Δ_r^0G для формы I алкоксиамина **1a** выше, чем для формы II. Однако, из экспериментальных данных (табл. 2.2) следует, что гомолиз формы I, которая доминирует при pH 9.5, протекает быстрее гомолиза формы II, доминирующей

при pH 5.2. Что объясняется погрешностью расчёта приводящей к завышению значения Δ_r^0G для формы I алкоксиамина **1a**. Протонирование карбоксильной группы в алкильном фрагменте соединений **1a** и **2a** (формы IV, II и V, III на рисунке 2.6) приводит к небольшому уменьшению значения Δ_r^0G . Что в свою очередь хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными Марком с соавторами для алкоксиамина с протонируемым этил-пиридилльным алкильным фрагментом.[50,51]

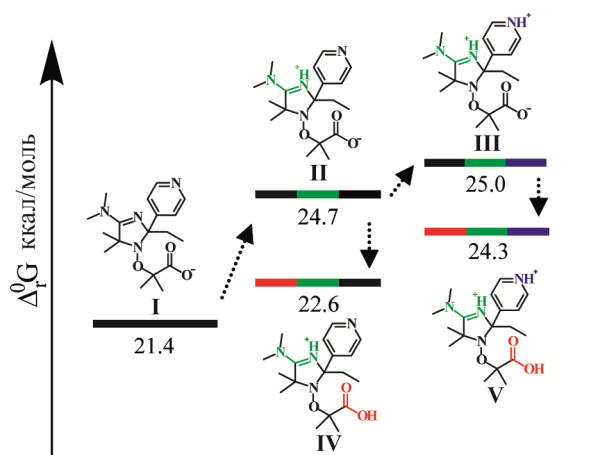


Рисунок 2.9 – Влияние последовательного протонирования алкоксиамина **2a** на энергию Гиббса реакции гомолиза (черный цвет – депротонированная группа, зелёный – протонированная амидиновая группа, синий – протонированная пиридиновая группа, красный – протонированная карбоксильная группа)

2.3 Стабилизация радикальных продуктов реакции гомолиза: корреляции между энергией стабилизации радикалов, константами СТВ и энергией Гиббса реакции гомолиза C-ON связи

Изменение величины Δ_r^0G при протонировании алкоксиаминов может обуславливаться изменением энергии основного состояния как реагента (алкоксиамина), так и продуктов реакции гомолиза (нитроксильный и алкильный радикалы). Протонирование алкоксиаминов **1a-2c** оказывает слабое влияние как на геометрические характеристики (длины связи, валентные углы и пр., таблица 2.4), так и на распределение заряда (рисунок 2.10) в реакционном

центре реакции гомолиза. Это говорит о том, что протонирование алкоксиаминов оказывает слабое влияние на их стабильность.

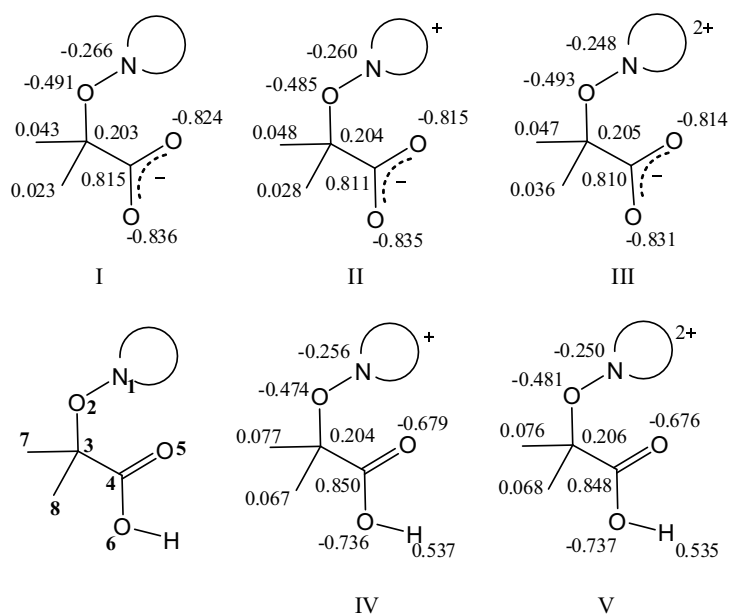


Рисунок 2.10 – Атомные заряды, рассчитанные методом NBO анализа,[97] в реакционном центре гомолиза C-ON связи алкоксиамина **2a**.

Для определения влияния протонирования на стабилизацию продуктов гомолиза была рассчитана энергия стабилизации радикалов (Radical Stabilization Energy, RSE),[98,99] образующихся при гомолизе. Энергия стабилизации радикала R_1 относительно базисного радикала R определяется изменением *энтальпии* соответствующей изодесмической реакции {2.1} [92] Напомним, что изодесмической называется реакция, в которой число формальных связей одного типа остаётся неизменным. Положительное значение RSE показывает, что радикал R_1 является более стабильным, чем R. Выбор базисного радикала не влияет на величину относительной RSE для группы родственных радикалов, поэтому в качестве базисной можно использовать любую частицу. В данной работе в качестве таковой использовался метильный радикал $CH_3\cdot$. Поскольку в рамках модели PCM рассчитывается свободная энергия Гиббса ΔG_{solv} , а не энтальпия сольватации, в настоящей работе в качестве RSE была использована величина *свободной энергии Гиббса* реакции {2.1}.

Таблица 2.4 – Длины связей (Å), валентный и двугранный углы (°) в реакционном центре гомолиза алкоксаминов **1a**, **2a-2c** в разных протонированных состояниях. Оптимизация геометрии была выполнена методом M06-2X/6-31G(d).

алкоксамин	1a					2a					2b					2c					
	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V	I	II	III			
Форма ^a																					
Длина связи l (Å) ^b																					
N1—O2	1.406	1.402	1.397	1.415	1.403	1.404	1.399	1.391	1.394	1.392	1.401	1.394	1.393	1.404	1.397	1.404	1.397	1.394	1.394	1.394	
O2—C3	1.442	1.452	1.471	1.436	1.426	1.449	1.461	1.474	1.449	1.461	1.450	1.460	1.471	1.436	1.455	1.436	1.455	1.460	1.460	1.466	
Валентный угол α ^b																					
<N1O2C3>	113.1	111.7	111.2	110.5	113.1	114.0	114.0	116.6	115.2	115.7	115.1	115.0	115.4	114.8	116.1	114.8	116.1	115.4	115.0	116.3	
Двугранный угол θ ^b																					
<N1O2C3C7>	-66.3	-64.8	-63.9	-45.9	-71.2	69.5	66.8	88.4	97.1	97.6	113.6	102.1	98.5	93.6	101.7	93.6	101.7	98.5	102.1	103.4	

^a Нумерация форм алкоксаминов выполнена в соответствии с рисунком 2.6

^b Нумерация атомов выполнена в соответствии с рисунком 2.10

В таблице 2.5 приведены результаты расчётов энергии стабилизации различных протонированных форм нитроксильных и алкильных радикалов, образующихся при гомолизе алкоксиаминов *1a-2c*.

Таблица 2.5 – Энергия стабилизации радикалов (RSE) и константа сверхтонкого взаимодействия на атоме азота (a_N) для нитроксильных радикалов 1^\bullet , 2^\bullet в разных протонированных состояниях и значения RSE для алкильных радикалов a^\bullet , b^\bullet , and c^\bullet . (обозначения в соответствии с рисунком 2.6).

радикал	CH ₃ ^a	1^\bullet			2^\bullet			a^\bullet		b^\bullet	c^\bullet
		I	II	III	I	II	III	I	II		
RSE, ккал/моль	0	32.2	31.6	27.3	37.4	33.9	31.8	15.1	16.2	15.2	16.4
a_N , Гс	-	15.10 ^b	15.00 ^b	13.96 ^b	15.31 ^c	14.50 ^c	13.97 ^c	-	-	-	-

^a Метильный радикал был выбран в качестве стандарта при расчёте энергии стабилизации радикалов (RSE). ^b [100]. ^c [48].

Протонирование нитроксильных радикалов 1^\bullet и 2^\bullet приводит к уменьшению значения RSE, что означает дестабилизацию нитроксильных радикалов. Протонирование карбоксильной группы радикала a^\bullet , напротив, приводит к повышению RSE и стабилизации a^\bullet .

Интересно, что наблюдается линейная корреляция между изменением значения RSE и константы СТВ на атоме азота нитроксильной группы a_N при протонировании НР 1^\bullet и 2^\bullet (рисунок 2.14). Протонирование имидазолиновых и имидазолидиновых нитроксильных радикалов приводит к уменьшению константы СТВ a_N , этот эффект позволяет использовать такие нитроксильные радикалы для измерения рН.[100] Значение константы СТВ a_N , в свою очередь, зависит от величины спиновой плотности локализованной на атоме азота нитроксильной группы. Поэтому уменьшение константы СТВ при протонировании НР означает сдвиг спиновой плотности в сторону атома кислорода. Увеличение локализации спиновой плотности на атоме кислорода приводит к увеличению реакционной способности (дестабилизации) нитроксильного радикала. Этим объясняются экспериментальные наблюдения, сделанные в работе Еделева с коллегами. [48] Авторы наблюдали увеличение константы скорости рекомбинации алкильных и нитроксильных радикалов k_c при протонировании последних в случае, когда реакция протекала

при кинетическом контроле ($k_c <$ диффузионного предела). В случае диффузионного контроля реакции (k_c близко к диффузионному пределу) эффект от изменения реакционной способности НР не наблюдался.

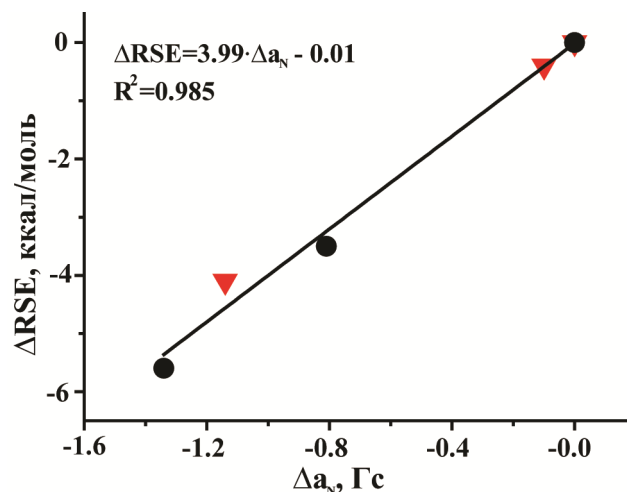


Рисунок 2.11 – Линейная корреляция между изменением рассчитанных значений RSE и константы СТВ на атоме азота a_N при протонировании НР 1^\bullet (красные треугольники) и 2^\bullet (чёрные круги).

Непосредственно из определения RSE, видно, что стабилизация радикалов, образующихся в процессе гомолиза, приводит к уменьшению свободной энергии Гиббса реакции и, как следствие, уменьшению активационного барьера и увеличению константы скорости гомолиза. Дестабилизация образующихся радикалов, напротив, увеличивает барьер реакции гомолиза и уменьшает константу k_d (рисунок 2.12).

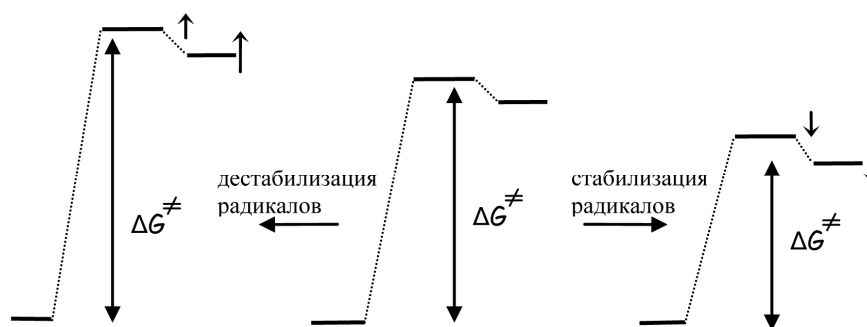


Рисунок 2.12 – Влияние стабилизации радикалов-продуктов гомолиза алкоксиамина на барьер реакции гомолиза

На рисунке 2.13 приведены зависимости рассчитанных энергий Гиббса гомолиза протонированных форм алкоксиаминов *1a-2c* от совокупной энергии стабилизации нитроксильных и алкильных радикалов.

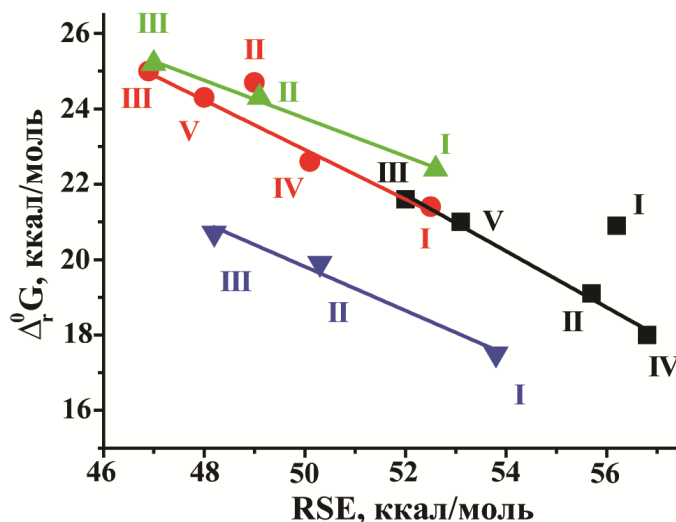


Рисунок 2.13 – Зависимость ΔG_r гомолиза протонированных форм алкоксиамина от совокупной энергии стабилизации нитроксильного и алкильного радикалов: ■ – *1a* (чёрный), ● – *2a* (красный), ▲ – *2b* (зелёный), ▼ – *2c* (синий). Обозначения в соответствии с рисунком 2.9.

Как видно из рисунка 2.13, уменьшение энергии стабилизации радикалов, образующихся в процессе гомолиза алкоксиамина, при их протонировании сопровождается увеличением барьера реакции гомолиза.

Таким образом, расчеты показали, что протонирование алкоксиаминов приводит к увеличению барьера реакции гомолиза вследствие уменьшения стабильности образующихся нитроксильных радикалов. Кроме того, изменение стабильности радикалов (понижение величины RSE) оказывается тем сильнее, чем больше изменение константы СТВ на атоме азота нитроксильного радикала (рисунок 2.11). Это позволяет предположить существование корреляции между изменениями константы скорости гомолиза алкоксиамина и константы СТВ нитроксильного радикала при протонировании.

Заключение

Введение протонируемых групп в нитроксильный фрагмент алкоксиамина позволяет варьированием рН среды изменять кинетические характеристики контролирующего агента ПКНР. Стоит отметить, что в этом случае эффект от изменения рН действует на протяжении всего процесса полимеризации, а не только на стадии инициирования. Константа скорости гомолиза алкоксиамина изменяется при протонировании, преимущественно вследствие дестабилизации радикальных продуктов реакции гомолиза. При этом масштаб изменения константы скорости k_d тем больше, чем больше изменение константы СТВ НР при протонировании.

ГЛАВА 3. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ПЕРЕНОСА АТОМА ВОДОРОДА ПО ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОМУ МЕХАНИЗМУ. ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЁННЫХ НР ДЛЯ КОНТРОЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Введение

Как было показано в Главе 1, протекание побочной реакции Н-переноса (Схема 3.1) оказывает существенное влияние на протекание полимеризации метакриловых мономеров методом ПКНР. [101] Ранее в работах [53,60] был предложен подход к измерению констант скоростей Н-переноса по внутримолекулярному (k_{dD}) и межмолекулярному (k_{cD}) механизмам. Авторами было проведено систематическое исследование влияния заместителей в нитроксильном радикале на кинетику протекания реакции переноса атома водорода (рисунок 3.1). Было показано, что увеличение размеров заместителей при нитроксильной группе НР приводит к снижению вклада реакции переноса атома водорода как по внутри молекулярному ($f_{dD}=k_{dD}/k_d$), так и по межмолекулярному ($f_D=k_{cD}/(k_{cD}+k_c)$) механизмам. Однако механизм влияния размеров заместителя оставался неясен.

В первой части данной главы методами теории функционала плотности было исследовано влияние заместителей при нитроксильной группе НР на протекание реакции Н-переноса по внутримолекулярному механизму (IPT-Intramolecular Proton Transfer). Были определены структура переходного состояния и энергетические барьеры реакции для соединений экспериментально изученных ранее. Квантово-химические расчёты позволили определить механизм протекания реакции Н-переноса по внутримолекулярному механизму, а также определить характер влияния размеров заместителей на скорость реакции.

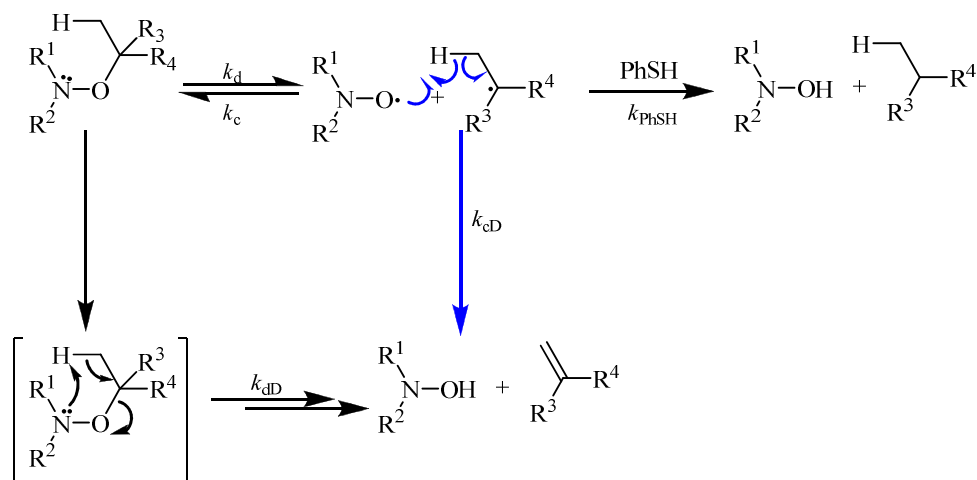


Рисунок 3.1 – Перенос атома водорода по внутримолекулярному и межмолекулярному (синий) механизмам.

Во второй части данной главы рассмотрена применимость новых стерически затруднённых имидазолиновых радикалов для контроля полимеризации метакриловых мономеров. Были определены константы скорости гомолиза алкоксиаминов на основе исследуемых ИР, кроме того, было изучено протекание реакций переноса атома водорода. Наиболее перспективный ИР был исследован на эффективность контроля реакции полимеризации метилметакрилата.

Экспериментальная часть

Методика квантово-химических расчётов

Оптимизация геометрии исследованных соединений была выполнена методом теории функционала плотности с использованием функционала B3LYP и базиса 6-31+G(d,p). Колебательные частоты для определения положения рассчитанной структуры на поверхности потенциальной энергии (локальный минимум или седловая точка) и расчёта термодинамических потенциалов (Энтальпия H , энергия Гиббса G) были получены тем же методом. Электронная энергия была рассчитана с использованием функционала ВМК и базисного набора 6-311++G(3df,3pd). Влияние растворителя (бензол, вода) на термодинамику реакции внутримолекулярного Н-переноса учитывалось

методом поляризованной сплошной среды (PCM) [91]. Все исследованные соединения имеют несколько конформеров. В работе рассматривались только конформеры с наименьшей энергией.

Эффект туннелирования под потенциальным барьером был учтён методом Скодье-Трулара.[102] Туннельный эффект учитывается в виде поправочного $\kappa(T)$ к константе скорости реакции, вычисленной по теории активированного комплекса (ур. (3.1)) или как поправка к энергетическому барьеру реакции (ур. (3.2)) .

$$k = \kappa(T) \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / k_B T} = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G_{\text{eff}}^\ddagger / k_B T} \quad (3.1)$$

$$\Delta G_{\text{eff}}^\ddagger = \Delta G^\ddagger - RT \ln \kappa(T) \quad (3.2)$$

В методе Скодье-Трулара $\kappa(T)$ определяется величиной мнимой частоты в переходном состоянии (ν^\ddagger), энергетическим барьером (ΔH^\ddagger) и тепловым эффектом реакции (ΔH_r):

$$\begin{aligned} \kappa(T) &= \frac{\beta \pi / \alpha}{\sin(\beta \pi / \alpha)} - \frac{\beta}{\alpha - \beta} \exp\left[(\beta - \alpha)(\Delta H^\ddagger - \Delta H_r)\right] \text{ при } \beta \leq \alpha \\ \kappa(T) &= \frac{\beta}{\beta - \alpha} \left\{ \exp\left[(\beta - \alpha)(\Delta H^\ddagger - \Delta H_r)\right] - 1 \right\} \text{ при } \alpha \leq \beta \end{aligned} \quad (3.3),$$

где $\alpha = 2\pi / h\nu^\ddagger$ и $\beta = 1 / k_B T$, k_B – константа Больцмана.

Все расчёты были выполнены с использованием программного пакета Гауссиан 09 на вычислительном кластере Университета г. Марсель.

Изучение реакций гомолиза алкоксиаминов и переноса атома водорода

Эксперименты без ловушки радикалов

Раствор алкоксиаминов 20мМ в бензоле-D₆ (700 мкл) подвергался дегазированию через 3 цикла заморозка-откачка и был запаян в стандартной ЯМР ампуле под вакуумом. Далее образец помещался в заранее прогретый до

необходимой температуры датчик ЯМР спектрометра Bruker Avance – 200 МГц. ^1H ЯМР спектры записывались на разных промежутках времени от начала процесса. Кинетика расходования алкоксиамина и накопления алкена получалась автоматическим интегрированием сигналов ЯМР соответствующих соединений.

Эксперименты с ловушкой радикалов

Раствор алкоксиаминов 20мМ в бензоле- D_6 (700 мкл) с добавлением тиофенола (200мМ), в качестве ловушки радикальных продуктов гомолиза алкоксиамина помещался в заранее прогретый до необходимой температуры датчик ЯМР спектрометра Bruker Avance – 200 МГц. ^1H ЯМР спектры записывались на разных промежутках времени от начала процесса. Кинетика расходования алкоксиамина и накопления алкена получалась автоматическим интегрированием сигналов ЯМР соответствующих соединений.

Термическая стабильность нитроксильных радикалов

Раствор нитроксильного радикала 10^{-4} М в хлорбензоле (300 мкл), предварительно дегазированный и запаянный в стеклянной ампуле, был помещён в нагретую до 100°C масляную баню на 24 ч. Второй интеграл ЭПР спектра исследованных нитроксильных радикалов после нагревания был сравнен с его значением до нагревания и со вторым интегралом ЭПР спектра НР ТЕМПО с известной концентрацией спинов. Все ЭПР спектры были записаны на ЭПР спектрометре Bruker EMX X-диапазона.

Полимеризация

Расчитанное количество алкоксиамина было растворено в 5 мл мономера. Реакционная смесь барботировалась аргоном в течение 15 мин для удаления растворённого в мономере кислорода, после чего перемещалась в нагретую до заданной температуры масляную баню. Образцы реакционной смеси отбирались через определённые промежутки времени в процессе

полимеризации, впоследствии использовались для определения конверсии мономера, молекулярной массы и индекса полидисперсности образующегося полимера.

После остановки реакции полимеризации к реакционной смеси добавлялся избыток холодного метанола. Выпавший в осадок полимер отфильтровывался и высушивался и использовался в качестве инициатора полимеризации.

Анализ образцов полимеров

Конверсия мономера определялась методом ЯМР для образцов 50 мкл реакционной смеси в 650 мкл CDCl_3 . Молекулярный вес и полидисперсность полимера определялись методом ГПХ на хроматографе Agilent-LC 1200, колонкой PL-gel Mixed C (Polymer Laboratories), калиброванной стандартными образцами полистирола (Polymer Laboratories). ТГФ использовался в качестве подвижной фазы со скоростью потока 1 мл/мин.

3.1 Теоретическое изучение реакции переноса атома водорода по внутримолекулярному механизму

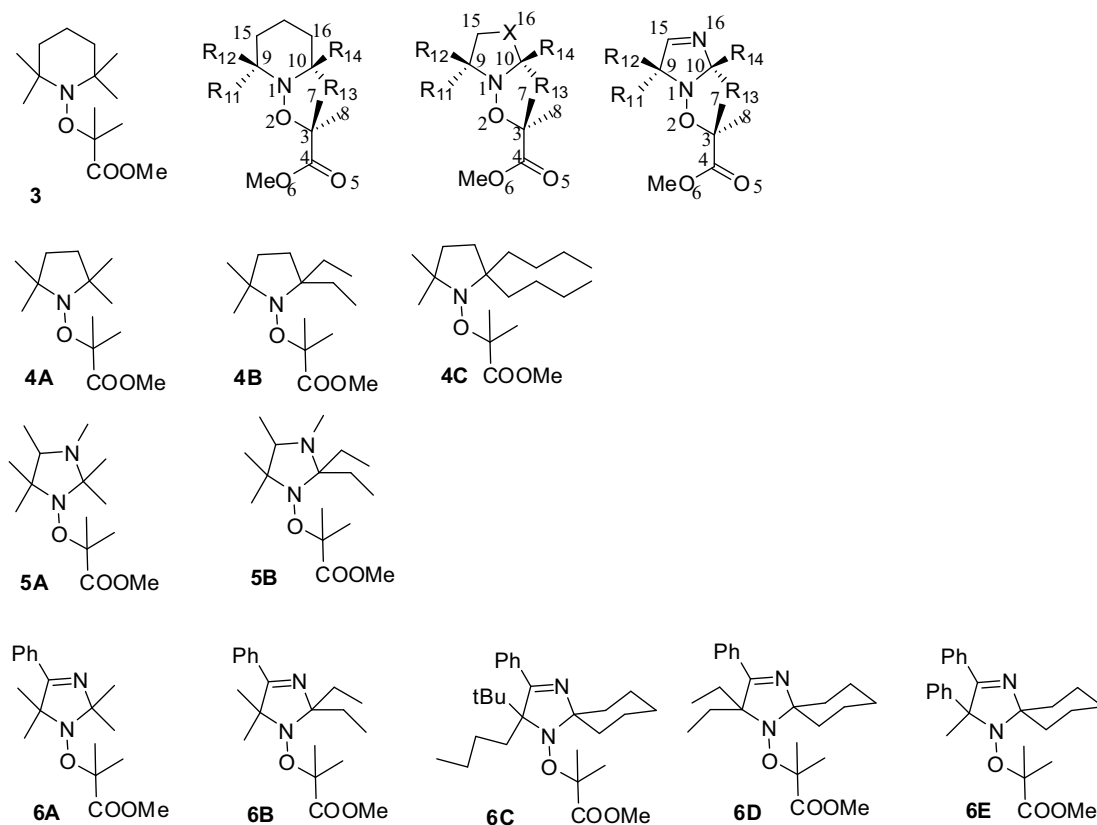


Рисунок 3.2 – Объекты исследования

3.1.1 Механизм реакции внутримолекулярного переноса атома водорода

Реакция внутримолекулярного переноса атома водорода может протекать через одностадийный или двухстадийный процесс (рисунок 3.3). Интуитивно, реакционный путь {3.1} через образование 5-членного цикла в переходном состоянии (аналогично реакции элиминирования по Коупу) представляется энергетически более выгодным по сравнению с реакцией {3.2}, протекающей через образование 4-членного кольца (рисунок 3.3), так как энергетическая напряжённость 5-членного кольца меньше.[103] Кроме того, *N*-оксидный интермедиат, образующийся на первой стадии процесса {3.1}, должен подвергаться быстрой перестройке до гидросиламина через 1,2-протонный

сдвиг, так как эта перестройка сопряжена с большим энергетическим выигрышем.[103] Для подтверждения или опровержения этих предположений перенос атома водорода по двум возможным путям реакции был рассчитан для алкоксиаминов **6A** и **4A**. Алкоксиамин **6A** был выбран в связи с тем, что для этого соединения экспериментально наблюдается максимальный вклад внутримолекулярного Н-переноса ($f_D=22\%$). В то же время, алкоксиамин **4A** является наиболее простым из всех исследуемых соединений. Использование методов теории функционала плотности обусловлено большим размером исследуемых соединений (около 20-25 атомов второго периода), однако используемые методы не позволили локализовать переходное состояние реакции {3.2} (рисунок 3.3).

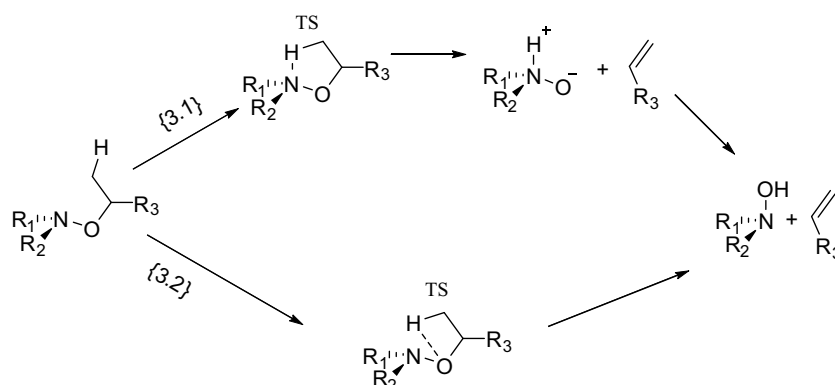


Рисунок 3.3 – 2 возможных пути реакции IPT.

Для оценки барьера этой реакции было произведено сканирование межатомного расстояния $d_{O\dots H/7/8}$ между атомом O_2 и атомом H, ковалентно связанным с атомом углерода C_7 или C_8 для соединения **4A** (30 шагов по -0.05 \AA). Укорачивание $d_{O_2\dots H/7/8}$ с 2.4 \AA (слабое взаимодействие)[104] до расстояния, достаточно короткого для переноса атома водорода ($d_{O\dots H} \approx 1.2 \text{ \AA}$), приводит к увеличению энергии, дальнейшее уменьшение $d_{O_2\dots H/7/8}$ до 1.0 \AA (l_{O-H} длина связи O-H) [104] приводит к резкому уменьшению энергии **4A** (рисунок 3.4). Разница между максимальным и начальным значениями энергии позволяет оценить барьер реакции в 250 кДж/моль , что существенно больше рассчитанного значения для реакции {3.1} (150 кДж/моль).

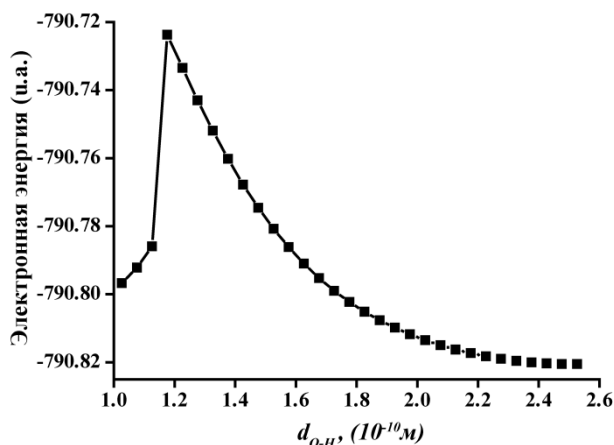


Рисунок 3.4 – Скан межатомного расстояния O-H для алкоксиамина **4A**, расчёты выполнены методом RB3LYP/6-31G(d)

Таким образом, реакция внутримолекулярного переноса атома водорода протекает в две стадии с образованием N-оксидного интермедиата, с последующей его внутренней перестройкой в гидроксиламин. (реакция {3.1} рисунок 3.3).

Переходное состояние реакции внутренней перестройки N-оксидного интермедиата

Как показано на рисунок 3.3, при реакции внутримолекулярного N-переноса образуется N-оксидный интермедиат, который претерпевает внутримолекулярную перестройку через 1,2–протонный сдвиг. В целом, такая внутренняя перестройка термодинамически выгодна и должна происходить быстро. На рисунке 3.5 представлен рассчитанный энергетический профиль реакции N-переноса (алкоксиамин – интермедиат – гидроксиламин) для алкоксиамина **3**. В случае соединения **3** прямой расчёт барьера реакции перестройки N-оксида в гидроксиламин дают следующие значения энтальпии и энергии Гиббса активационного барьера: $\Delta H^\ddagger = 114.1$ кДж/моль и $\Delta G^\ddagger = 114.2$ кДж/моль. Однако, так как реакция перестройки N-оксида в гидроксиламин связана с перескоком лёгкой частицы – протона с атома азота на атом кислорода, то разумно ожидать большой вклад процесса туннелирования, приводящего к уменьшению эффективного барьера реакции. Учёт туннельного эффекта по выражениям (3.2)-(3.3) ($\kappa(298.15\text{ K}) \approx 80000$, $\nu^\ddagger = i1651\text{ cm}^{-1}$) приводит к уменьшению барьера реакции на 28 кДж/моль до $\Delta G_{\text{eff}}^\ddagger \approx 86$

кДж/моль, что хорошо согласуется со значением ($\Delta G_{\text{eff}}^{\ddagger} = 92.1$ кДж/моль), приведённом в работе Кут с соавторами для аналогичной молекулы.[105] Кроме того, в подавляющем большинстве случаев используемый в эксперименте растворитель не подвергается специальному осушению, таким образом, в системе всегда присутствуют следовые количества воды. Учёт влияния воды приводит к снижению барьера внутренней перестройки N-оксидного интермедиата вплоть до $\Delta G_{\text{eff}}^{\ddagger}=30$ кДж/моль. Полученные результаты хорошо согласуются с ранее опубликованными данными, что бимолекулярные процессы, вовлекающие протонный растворитель или другую молекулу N-оксида, могут существенно понижать барьер реакции 1,2 протонного сдвига. Таким образом, при экспериментальных условиях [53,60] обратная реакция между алкеном и N-оксидом не может конкурировать с реакцией 1,2 протонного сдвига в N-оксидном интермедиате, а реакция внутримолекулярного N-переноса, протекающая в двухстадийном процессе, лимитируется первой стадией. Для простоты дальнейшего обсуждения энтальпия ΔH_r и энергия Гиббса ΔG_r реакции N-переноса определены без учёта N-оксидного интермедиата как разница в энергии между продуктами (гидроксиламин и алкен) и реагентом (алкоксиамин).

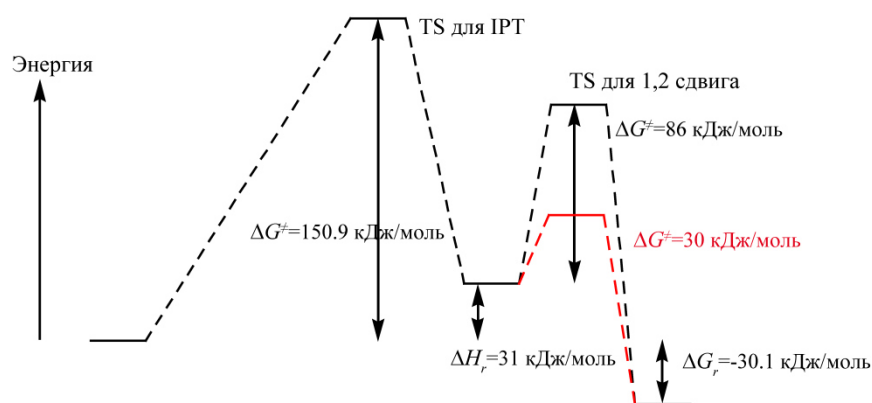


Рисунок 3.5 – Профиль реакций внутримолекулярного N-переноса и 1,2- протонного сдвига на поверхности потенциальной энергии, рассчитанный для соединения **3** (реагент слева). Красным обозначена оценка энергетического барьера реакции 1,2- протонного сдвига в присутствии воды

3.1.2 Конформация реагентов

Как показано на рисунке 3.6, эфирная группа может занимать 6 различных положений: *syn*, (+/-)-*synclinal*, (+/-)-*anticlinal* и *anti* по отношению к неподелённой паре атома азота, от которой зависит реакционная способность относительно реакции Н-переноса. Исследуемые соединения находятся в следующих конформациях с наименьшей энергией: (+)-*synclinal* и (-)-*synclinal* в случае с алкоксиаминами **6B**, **4B,C** и **5A,B**; (-)-*anticlinal* в случае алкоксиаминов **3**, **4A**, **6A**, **6D**, и **6E**. (+)-*anticlinal* конформация наблюдается в случае соединения **6C** вследствие присутствия трет-бутильного заместителя в позиции R₁. Таким образом, для всех соединений метильная группа находится в *syn* положении, которое необходимо для протекания реакции Н-переноса по реакции {3.1}.

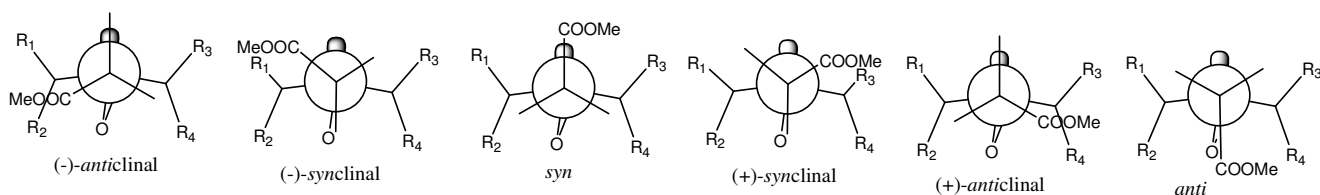


Рисунок 3.6 – Ньюмановские проекции возможных конформаций алкильного фрагмента.

Стоит отметить, что пиперидиновое кольцо соединения **3** ожидается находится в конформации «кресло», пирролидиновое кольцо **4A** и **4C** находятся в конформации ¹⁵T₁₀, **5B** – в конформации ¹⁰E, имидазолидиновое кольцо **5A** и **6B** находится в конформации ¹⁵E, в то время, как соединения имидазолинового типа (семейство **6**) находятся в конформации E (рисунок 3.7) вследствие двойной связи N15=C16. Конформация кольца алкоксиаминов семейств **4** и **5** определяется величиной стерического напряжения, создающегося заместителями R₁₁₋₁₄ и алкильным фрагментом. Можно предположить, что **4A**, представляющее собой наиболее простое соединение на основе 5-членного кольца, имеет наиболее стабильную конформацию ¹⁵T₁₀ (рисунок 3.7). Для сравнения, было показано, что схожие нитроксильные радикалы имеют преимущественно плоскую и E (envelop, рисунок 3.7) конформации.[106]

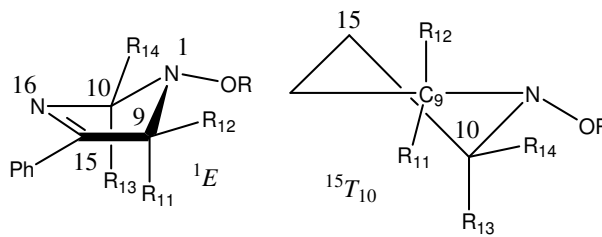


Рисунок 3.7 – Пример *envelop* (*E*) и *twist* (*T*) конформаций 5-членного кольца нитроксильного фрагмента.

В ряде работ [107-109] проводится корреляция изменения геометрических параметров (длины связей C—ON и CO—N, l_{C-O} и l_{N-O} , соответственно, межатомного расстояния $d_{N1...C3}$, и валентного угла $\langle CON \rangle$) с константой скорости гомолиза C—ON связи. На рисунке 3.8 показано, что размер заместителей R_{11-14} при нитроксильной группе не оказывает большого эффекта на длины связей l_{C3-O2} ($\approx 1.46 \text{ \AA}$) и l_{N1-O2} ($\approx 1.44 \text{ \AA}$), межатомного расстояния $d_{N1...C3}$ ($\approx 2.46 \text{ \AA}$). Также не наблюдается зависимости от размера заместителей и значения валентного угла $\langle C3O1N2 \rangle$ ($\approx 120^\circ$). В то же время наблюдается сильное изменение в активационном барьере реакции гомолиза C—ON связи при переходе от **6C** ($E_a = 115.5$ кДж/моль для COOt-Bu вместо COOMe) к **6E** (130.3 кДж/моль COOt-Bu вместо COOMe). Значения l_{C3-C7} и l_{C7-H} длин связей, вовлечённых в реакцию образования алкена, слабо варьируются около среднего значения в 1.54 \AA и 1.09 \AA , соответственно. Расстояние между атомом азота нитроксильной группы и ближайшим протоном метильной группы алкильного фрагмента $d_{N1...H}$ слабо меняется около среднего значения 2.7 \AA .

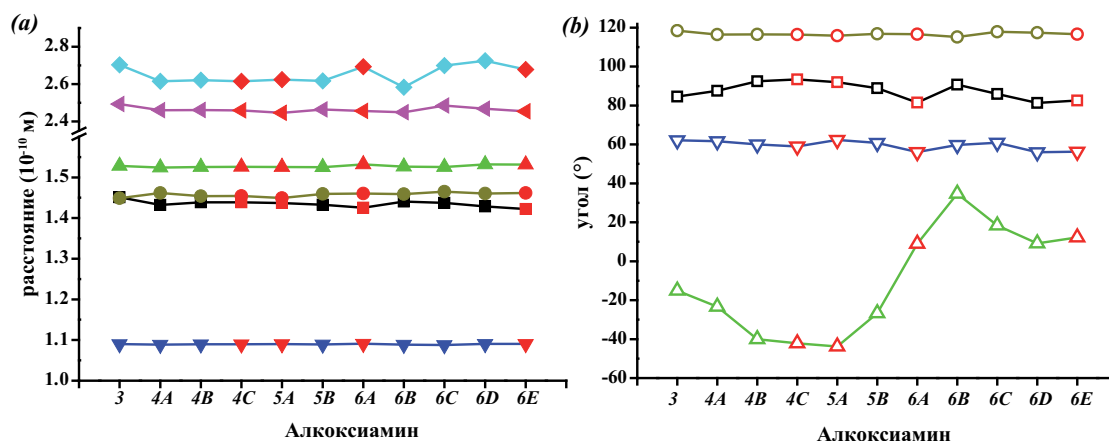


Рисунок 3.8 – (a) Длины связи l_{C3-O2} (●), l_{N1-O2} (■), l_{C3-C7} (▲) и l_{C7-H} (▼), межатомные расстояния $d_{N1...C3}$ (◄) и $d_{N1...H}$ (►); (b) валентные углы $\langle C3O2N1 \rangle$ (○) и $\langle N1HC7 \rangle$ (□), двугранные углы $\langle N1O2C3C7 \rangle$ (△) и $\langle O2C3C7H \rangle$ (▽) в реагентах. Красным выделены соединения, для которых экспериментально наблюдается протекание реакции внутримолекулярного Н-переноса. Нумерация атомов дана в соответствии с рисунком 3.2

Конформация групп около нитроксильной группы, вовлечённых как в разрыв C-ON связи, так и Н-перенос, определяется значением двугранного угла $\langle N1O2C3C7 \rangle$. Семь из 11 исследованных молекул имеют конформацию с алкильным фрагментом прикрывающим неподелённую электронную пару n_N ($\langle N1O2C3C7 \rangle$ на рисунке 3.8), и одной метильной группой в *syn* положении к n_N . Интересно, что изменение в значении двугранного угла $\langle N1O2C3C7 \rangle$ (рисунок 3.8) не коррелирует с изменением потенциального барьера реакции Н-переноса, несмотря на сильное изменение в зависимости от заместителей при нитроксильной группе (6A и 6C) или типа кольца в нитроксильной части алкоксиамина (4A и 6A). Интересно, что в 8 исследованных соединений метильная группа находится в *syn* положении относительно неподелённой пары атома азота n_N , необходимой для эффективного переноса протона с метильной группы на атом азота нитроксильной группы. Значения углов $\langle O2C3C7H \rangle$ и $\langle N1HC7 \rangle$ остаются неизменными в независимости от конформации исследуемых алкоксиаминов. Таким образом, так как ни один из основных геометрических параметров не изменяется значительно, несмотря на сильное изменение скорости реакций гомолиза C—ON и внутримолекулярного Н-

переноса, геометрические параметры реагентов не коррелируют с их реакционной способностью, и не могут использоваться для её оценки.

3.1.3 Конформация переходного состояния

Как было показано выше, реакция внутримолекулярного переноса атома водорода протекает через образование 5-членного цикла в переходном состоянии (рисунок 3.9) с метильной группой в *syn* положении к неподелённой паре атома азота n_N (\pm -anticlinal конформация, рисунок 3.6). Да такого типа реакции в переходном состоянии должно наблюдаться укорачивание межатомного расстояния $d_{N1...H}$ и связей the l_{N1-O2} , l_{C3-C7} ; удлинение связей l_{C7-H} и l_{C3-O2} , по сравнению с реагентом; кроме того, значение угла $\langle N1HC7 \rangle$ должно быть близким к 150° . [110] Как показано на рисунках 3.8 и 3.10, в переходном состоянии реакции Н-переноса наблюдается укорачивание межатомного расстояния $d_{N1...H}$ и связей l_{N1-O2} , l_{C3-C7} на 1.3\AA , 0.1\AA и 0.13\AA соответственно, а также удлинение связей l_{C7-H} и l_{C3-O2} на 0.31\AA и 0.7\AA соответственно. Значение угла $\langle N1HC7 \rangle$ близко к 150° для всех исследованных соединений то время, как значения двугранных углов $\langle N1O2C3C7 \rangle$ и $\langle O2C3C7H \rangle$ близки к нулю. Полученные данные хорошо согласуются с геометрическими параметрами переходного состояния реакции элиминирования по Коупу. [110]

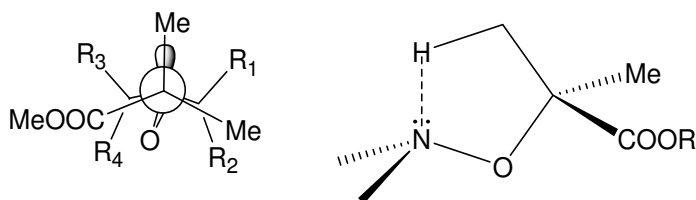


Рисунок 3.9 – Конформация переходного состояния (Ньюмановская проекция слева)

Стоит заметить, что геометрия 5-членного цикла переходного состояния реакции Н-переноса одинакова для всех исследованных соединений вне зависимости от размеров заместителей при нитроксильной группе. Разумно предположить, что такая геометрия переходного состояния обеспечивает оптимальное перекрытие орбиталей атома водорода метильной группы и

неподелённой пары атома азота n_N , и является необходимым для эффективного протекания реакции внутримолекулярного Н-переноса. Таким образом, любые факторы, затрудняющие достижение необходимой конформации переходного состояния, увеличивают активационный барьер реакции.

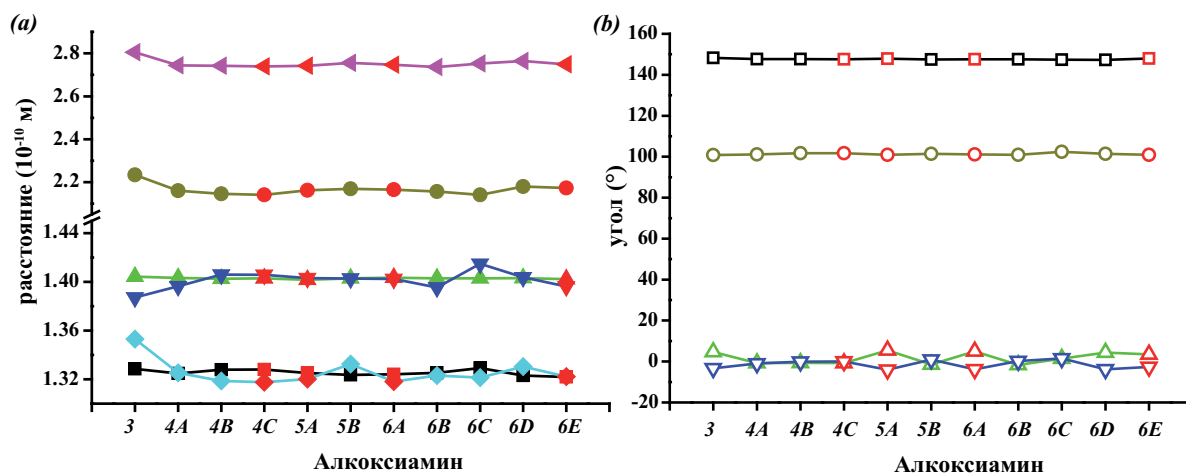


Рисунок 3.10 – (а) Длины связи l_{C3-O2} (●), l_{N1-O2} (■), l_{C3-C7} (▲) и l_{C7-H} (▼), межатомные расстояния $d_{N1...C3}$ (◄) и $d_{N1...H}$ (◆); (б) валентные углы $\langle C3O2N1 \rangle$ (○) и $\langle N1HC7 \rangle$ (□), двугранные углы $\langle N1O2C3C7 \rangle$ (△) и $\langle O2C3C7H \rangle$ (▽) в переходном состоянии. Красным выделены соединения, для которых экспериментально наблюдается протекание реакции внутримолекулярного Н-переноса. Нумерация атомов дана в соответствии с рисунком 3.2

3.1.4 Энергия реакций внутримолекулярного Н-переноса и гомолиза

С—ОН связи

Аналогично подходу, описанному в Главе 2, для оценки энергетического барьера реакции гомолиза алкоксиамина была использована величина энтальпии реакции ΔH_r . Функционал ВЗLYP приводит к систематическому занижению барьера реакции гомолиза алкоксиамина, в то время как использование функционала ВМК позволяет достигнуть хорошего согласия между расчётными и экспериментальными данными (разница < 5 кДж/моль, рисунок 3.11, таблица 3.1). Только для алкоксиамина **6C** (разница -17.0 кДж/моль) не удалось достигнуть хорошего согласия между рассчитанным и экспериментальным барьером реакции гомолиза (разница -17.0 кДж/моль), однако стоит отметить, что расчёт проводился для алкоксиамина с метильным заместителем в эфирной группе, в то время как экспериментальные данные

получены для соединения с трет-бутильным заместителем. Экспериментально известно, что соединения с трет-бутильным заместителем обладают энергией активации гомолиза выше, чем соединения с метильным заместителем.[44]

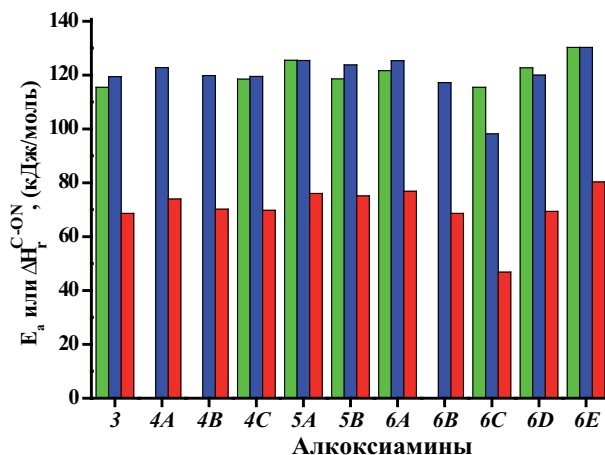


Рисунок 3.11 – Энтальпия реакции ΔH_F^{C-ON} гомолиза C—ON связи для алкоксиаминов семейств 3-6, рассчитанные с использованием функционалов ВМК (синий) и B3LYP (красный), а также экспериментальное значение энергии активации реакции гомолиза E_a (зелёный) [53,60].

Рассчитанные с использованием функционала ВМК значения энтальпии активации реакции Н-переноса (рисунок 3.12, таблица 3.1) хорошо согласуются с экспериментальным значением, полученным для соединения **4C** ($\Delta H^\ddagger = 144.6$ кДж/моль, $E_a = 140.6$ кДж/моль) [53]. Увеличение размеров заместителей при нитроксильной группе алкоксиамина приводит к затруднению достижения необходимой конформации переходного состояния реакции внутримолекулярного Н-переноса, тем самым приводит к увеличению энергетического барьера реакции. С другой стороны, увеличение стерической затруднённости нитроксильного радикала приводит к его стабилизации и уменьшению барьера реакции гомолиза C-ON связи алкоксиамина. Таким образом, происходит увеличение разницы энергетических барьеров двух конкурирующих реакций, что приводит к уменьшению вклада (f_{ad} , таблица 3.1) реакции переноса атома водорода по внутримолекулярному механизму при увеличении размеров заместителей при нитроксильной группе.

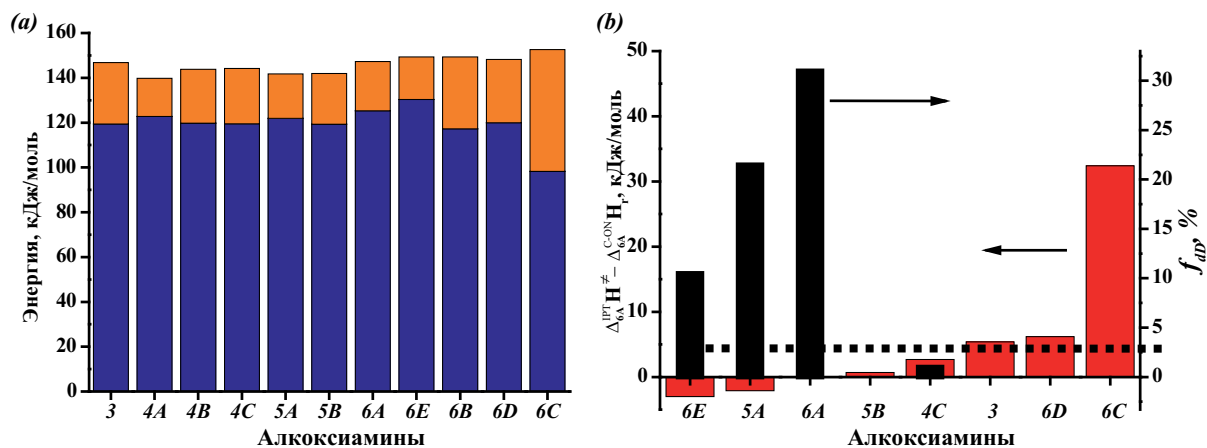


Рисунок 3.12 – (a) Энтальпия реакции гомолиза C—ON связи $\Delta H_{C-ON}^{\ddagger}$ (синяя часть) и энтальпия активации реакции IPT $\Delta H_{IPT}^{\ddagger}$ (весь столбец). (b) Величина энергетической разницы между барьерами реакций гомолиза и IPT относительно алкоксиамина **6A** (красные столбцы) и доля IPT f_{IPT} (чёрные столбцы).

Таблица 3.1 – Энтальпия и энергия Гиббса реакций IPT (ΔH_r^{IPT} и ΔG_r^{IPT} в кДж/моль) и гомолиза C—ON связи (ΔH_r^{C-O} и ΔG_r^{C-ON}), энтальпия и энергия Гиббса активации реакции IPT (ΔH^\ddagger и ΔG^\ddagger в кДж/моль), рассчитанные методом ВМК/6-311++G(3df,3pd), экспериментальные значения энергии активации реакции гомолиза алкоксиаминов E_a (кДж/моль), доля реакции f_{dD} (%)

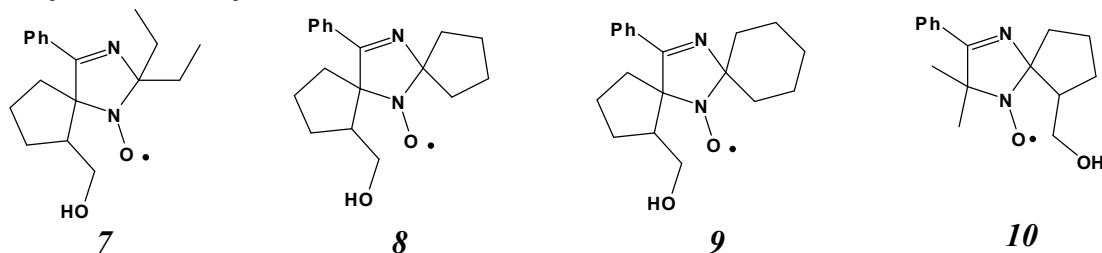
	IPT						C-ON							
	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger	ΔH_r^a	ΔG_r^a	$\Delta_{6A}^{IPT} H^{\ddagger b}$	$\Delta_{6A}^{IPT} G^{\ddagger b}$	$\Delta_{6A}^{IPT} H_r^{a,b}$	$\Delta_{6A}^{IPT} G_r^{a,b}$	f_{dD}^c	ΔH_r	ΔG_r	$\Delta_{6A}^{C-ON} H_r^b$	$\Delta_{6A}^{C-ON} G_r^b$	E_a^c
3	147.2	150.9	26.6	-30.1	-0.5	-1.0	-15.8	-16.7	0.0 ^d	119.8	51.2	-5.9	-4.2	115.5 ^{d,e}
4A	140.3	143.8	42.9	-12.7	-7.5	-8.0	0.5	0.7	<i>f</i>	123.2	54.2	-2.5	-1.1	<i>f</i>
4B	144.2	150.6	42.2	-13.2	-3.5	-1.2	-0.2	0.2	<i>f</i>	120.1	53.3	-5.5	-2.0	<i>f</i>
4C	144.6	149.1	42.5	-15.7	-3.1	-2.7	0.1	-2.3	1.0 ^e	119.9	50.8	-5.7	-4.6	118.5 ^e
5A	145.7	147.2	43.2	-15.3	-2.0	-4.7	0.8	-1.9	21.5 ^e	125.8	54.6	0.1	-0.7	125.5 ^e
5B	146.8	153.3	40.6	-14.0	-0.9	1.4	-1.8	-0.6	0.0 ^g	124.1	56.6	-1.6	1.3	118.6 ^g
6A	147.7	151.8	42.4	-13.4	0.0	0.0	0.0	0.0	31.0 ^g	125.7	55.3	0.0	0.0	121.6 ^g
6B	149.8	153.3	36.4	-21.9	2.0	1.5	-6.0	-8.4	<i>f</i>	117.6	47.3	-8.1	-8.1	<i>f</i>
6C	153.0	158.6	25.5	-33.0	5.3	6.7	-16.9	-19.6	0.0 ^e	98.6	29.4	-27.1	-26.0	115.5 ^e
6D	148.6	152.0	37.6	-19.9	0.9	0.2	-4.8	-6.5	0.0 ^e	120.4	48.3	-5.3	-7.0	122.7 ^e
6E	149.8	153.4	44.0	-12.9	2.0	1.5	1.6	0.5	10.5 ^e	130.7	60.9	5.0	5.6	130.3 ^e

^a ΔH_r и ΔG_r приведены для двухстадийного процесса как разницы между энергией продуктов (гидроксиламин и алкен) и реагентом (алкоксиамин). ^b Значения приведены относительно **6A**. ^c Данные приведены в работе [53]. ^d Данные приведены в работе [60]. ^e экспериментальные данные получены для соединения с *t*-Bu заместителем в эфирной группе. ^f нет экспериментальных данных. ^g экспериментальные данные получены для соединения с нитрофинильным заместителем в эфирной группе

3.2 Применение новых стерически затруднённых НР для контроля полимеризации метакриловых мономеров

Квантово-химические расчёты, приведённые выше, и полученные ранее экспериментальные результаты, [53,60] показали, что для эффективного контроля полимеризации метакриловых мономеров методом ПКНР требуется стерически затруднённый и в то же время термически стабильный нитроксильный радикал. С одной стороны, увеличение размеров заместителей при нитроксильной группе приводит к подавлению реакции внутримолекулярного переноса атома водорода, с другой стороны – к ускорению гомолиза алкоксиамина, что позволит снизить температуру процесса полимеризации. Во второй части настоящей главы представлено всестороннее изучение новых стерически затруднённых нитроксильных радикалов имидазолинового типа и алкоксиаминов на их основе, синтезированных в лаборатории азотистых соединений НИОХ СО РАН (рисунок 3.13).

Нитроксильные радикалы



Алкоксиамины

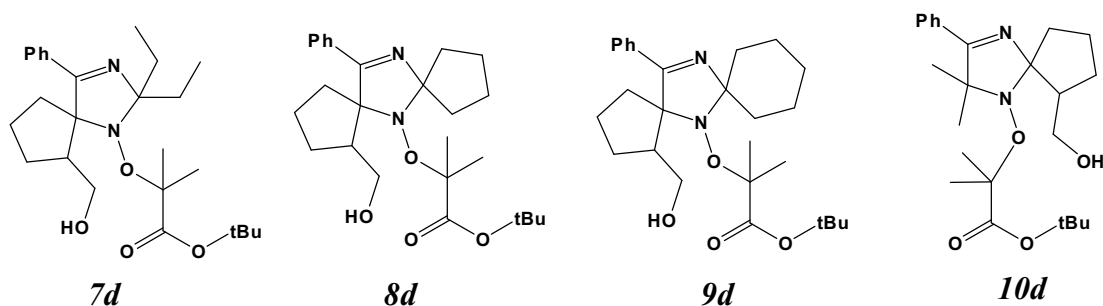


Рисунок 3.13 – Объекты исследования

3.2.1 Изучение реакций гомолиза алкоксиаминов и реакции переноса атома водорода

Изучение реакции внутримолекулярного Н-переноса для алкоксиаминов **8d-10d** было проведено согласно методике, описанной в Главе 1 (п.16.1). Данные для алкоксиамина **7d** были ранее получены в работе [111]. На рисунке 3.14 представлены ^1H ЯМР спектры **9d** до и после термолиза в присутствии и отсутствии ловушки. При термолизе алкоксиамина **9d**, как и других исследованных соединений, в присутствии PhSH сигналы виниловых протонов не возникают. Это говорит о том, что для исследованных алкоксиаминов реакция переноса атома водорода по внутримолекулярному механизму не протекает (рисунок 3.14 б). При термолизе алкоксиаминов в отсутствие ловушки алкильных радикалов на ^1H ЯМР спектре наблюдается появления сигналов, соответствующих образованию алкена в реакции межмолекулярного Н-переноса. Анализ кинетики расходования алкоксиамина (рисунок 3.15 для **9d**) позволяет определить величину константы скорости гомолиза k_d и фактор диспропорционирования f_D . Все полученные значения представлены в таблице 3.2. Энергия активации реакции гомолиза была рассчитана с использованием среднего предэкспонентциального множителя $A_0=2.4 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$. [44, 45]

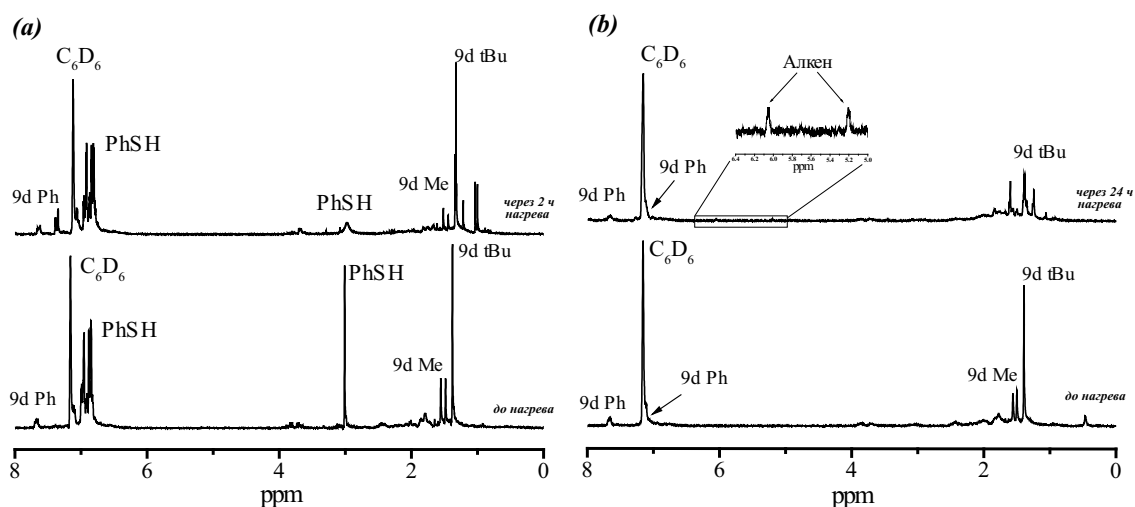


Рисунок 3.14 – ^1H ЯМР спектр до (снизу) и после (сверху) термолиза алкоксиамина **9d** (а) в отсутствие и (б) присутствии 10 экв. PhSH. Температура термолиза 70°C , концентрация алкоксиамина 20 мМ, растворитель – C_6D_6 .

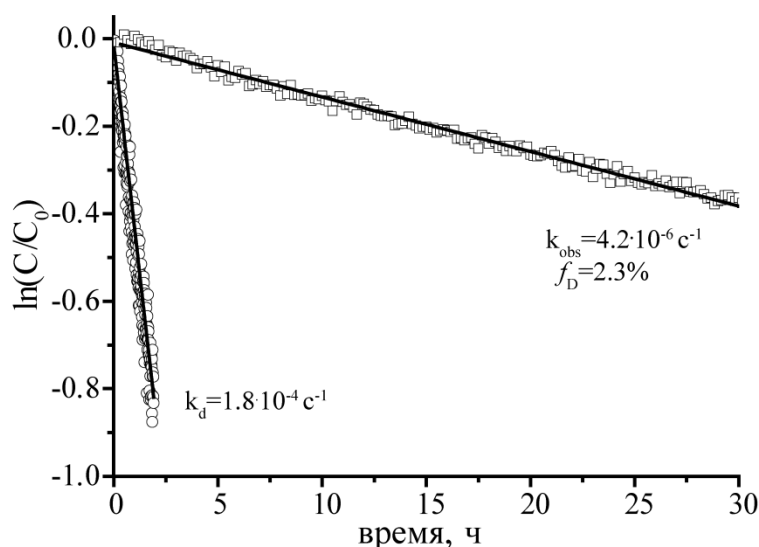


Рисунок 3.15 – Экспериментальная кинетика расщепления алкоксиамина **9d** (20 мМ в C_6D_6) в отсутствие (\square) и присутствии тиофенола (\circ) при $70^\circ C$.

Значения константы скорости образования алкоксиаминов **7d-10d** k_c были оценены с использованием предложенных Марком структурных корреляций как $5 \cdot 10^7 M^{-1} c^{-1}$. [46, 112, 113]

Величины f_D и, как следствие, k_{cd} (таблица 3.2) уменьшаются в ряду **10d > 8d > 9d > 7d**, что хорошо согласуется с увеличением размеров заместителей при нитроксильной группе в указанном ряду. Стоит отметить, что константа скорости гомолиза исследованных алкоксиаминов изменяется в отличном от f_D ряду (**10d < 9d < 7d < 8d**). Это может быть следствием неплоской геометрии sp^3 гибридизованного атома углерода, связанного с объёмными заместителями: структуры с более объёмными, но в тоже время более гибкими диэтильными (**7d**) и спиро-циклогексильным (**9d**) заместителями обладают меньшей стерической напряжённостью, по сравнению с **9d**, в котором циклопентильные заместители неподвержены конформационным изменениям. Сравнение новых алкоксиаминов **7d-10d** с ранее изученным соединением **6C** [53]* (таблица 3.2) показывает, что алкоксиамин **6C** характеризуется более высокой скоростью гомолиза и меньшим значением f_D , по сравнению с **7d-10d**. Однако

* в **6C** метильный заместитель в эфирной группе, а в работе [53] исследован алкоксиамин с трет бутильным заместителем

термическая нестабильность нитроксильного радикала не позволила применять **6C** для контроля ПКНР.

Таблица 3.2 – Кинетические параметры гомолиза алкоксиаминов **7d-10d** (0.02 M) в отсутствии и присутствии тиофинола (0.2 M) при 70°C

Алкоксиамин	Термолиз в присутствии ловушки		Термолиз в отсутствии ловушки		
	$k_d \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$k_{\text{obs}} \cdot 10^4, \text{c}^{-1}$	$f_D, \%$	$k_{\text{cd}} \cdot 10^{-6}, \text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$
7d ^a	2.6± 0.2	118.0	0.035 ±0.003	1.3	0.7
8d	3.3± 0.3	117.0	0.090 ±0.005	2.7	1.4
9d	1.8± 0.3	119.0	0.042 ±0.005	2.3	1.2
10d	1.0± 0.3	120.0	0.030±0.005	3.0	1.6
6C ^b	6.0	115.5	0.017	0.28	0 ^c

^a Данные из [111]

^b Данные из [53]

^c ниже предела чувствительности метода

Термическая стабильность НР

Термическая деградация нитроксильного радикала может оказывать существенное влияние на протекание процесса ПКНР, приводя к уменьшению доли «живых» цепей (способных к реиницированию) в конечном полимере.[53] Нагревание дегазированного раствора НР **7-10** в хлорбензоле при 100 °С в течение 24 ч не сопровождалось изменением второго интеграла сигнала ЭПР, что позволяет сделать вывод о достаточно высокой термической стабильности исследованных нитроксильных радикалов.

Диаграммы Фишера

Измеренные значения констант k_d позволяют применить метод диаграмм Фишера для оценки применимости исследованных алкоксиаминов для контроля полимеризации метилметакрилата и стирола. Уравнения (1.4)-(1.6) для разных условий полимеризации (температура и время процесса, отношение концентраций инициатора и мономера) позволяют предсказать характер протекания полимеризации. Значения констант скоростей k_p и k_t были взяты из работ Бубака с соавторами.[38, 114]

Ранее в работах Гильянёф с соавторами [115], было показано, что зависимость k_d и k_c от длины полимерной цепи должна быть учтена для правильного расчёта процесса ПКНР. При построении диаграммы Фишера для полимеризации ММА значения констант k_d и k_c были скорректированы [44] с целью учесть эффект длины цепи. [116].

Пересчёт значений констант k_d для других значений температуры делался с использованием среднего значения предэкспоненциального множителя $A_0 = 2.4 \cdot 10^{14} \text{ c}^{-1}$, в то время как константа скорости k_c полагалась независимой от температуры. Полученные диаграммы Фишера для полимеризации стирола и метилметакрилата приведены на рисунке 3.16.

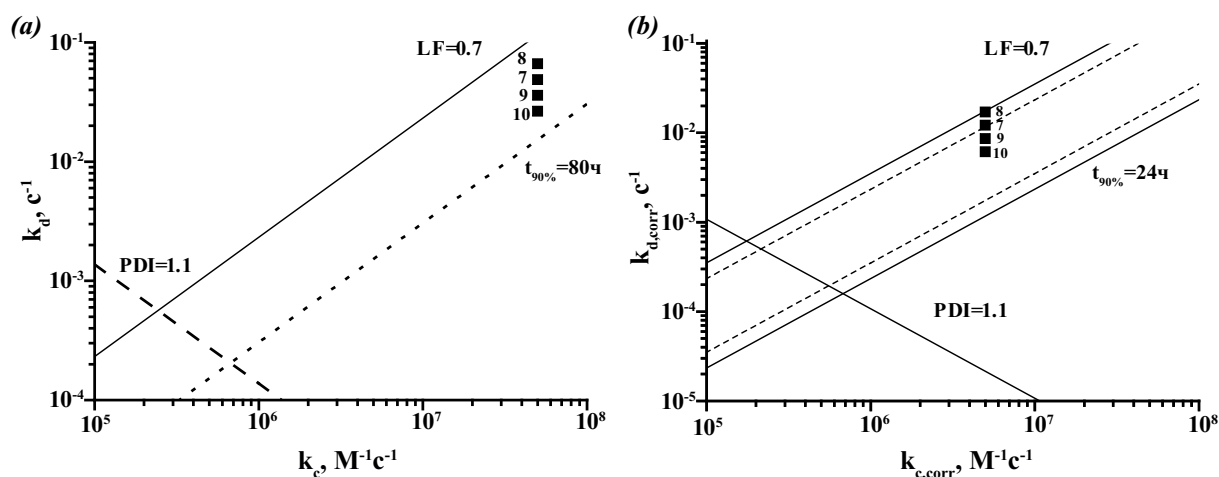


Рисунок 3.16 – Диаграммы Фишера для (a) полимеризации стирола (Sty) в массе при 120°C с соотношением концентраций инициатора и мономера 1/350; (b) полимеризации ММА в массе при 80°C соотношением концентраций инициатора и мономера 1/350 (сплошные линии) и 1/800 (пунктирные линии). Символы соответствуют положениям констант k_d и k_c для НР 7-10.

Применение алкоксиамина 7d для контроля полимеризации стирола и метилметакрилата.

Исходя из экспериментальных данных, описанных выше (таблица 3.2), алкоксиамин **7d** является наиболее перспективным для контроля полимеризации метакриловых мономеров, так как для него наблюдается наименьшее значение f_D исследованных соединений. На основе анализа диаграмм Фишера (рисунок 3.16) для полимеризации ММА, инициируемой

алкоксиамином **7d**, были подобраны следующие условия: полимеризация в массе при температуре 80°C с отношением инициатора к мономеру 1/800 и 1/350, таким образом, теоретическое значение молекулярной массы M_n при 100% конверсии - 80 и 35 кДа соответственно.

Изменение молекулярной массы и полидисперсности полимера с конверсией мономера представлено на рисунке 3.17, характеристики получаемого полимера суммированы в таблице 3.3. При соотношении инициатор/мономер равном 1/800 (образец 1, таблица 2 и рисунок 3.17а) наблюдается линейный рост молекулярной массы полимера с конверсией мономера вплоть до 30% конверсии. После этого рост молекулярной массы прекращается. Это может быть следствием плохой растворимости поли-ММА в мономере. Кроме того известно, что значения констант скоростей гомолиза алкоксиамина и рекомбинации алкильных и нитроксильных радикалов сильно зависят от длины полимерной цепи. Так, значение константы скорости k_c может уменьшаться до 10 раз, а значение константы k_d наоборот увеличиваться в 10-15 раз по сравнению с мономолекулярным алкоксиамином. [115] Этот эффект также может оказывать влияние на протекание процесса ПКНР.

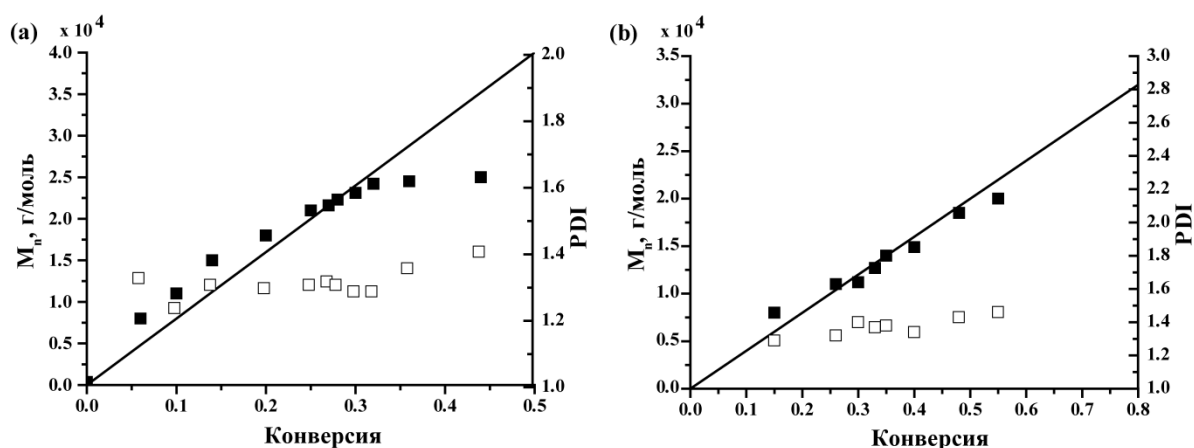


Рисунок 3.17 – Изменение M_n (■) и PDI (□) с конверсией мономера для полимеризации MMA, иницируемой **7d** при $T=80^\circ\text{C}$ с разным соотношением [инициатор]/[мономер]: (a) 800/1, (b) 350/1.

Несмотря на нелинейный рост M_n с конверсией мономера значение полидисперсности получаемого полимера (PDI=1.4) остаётся ниже

теоретического предела для обычной радикальной полимеризации. Полимеризация была остановлена при 40% конверсии мономера. ГПХ анализ конечного полимера даёт слегка несимметричное ММР (рисунок 3.18 а), что может быть следствием низкой скорости иницирования полимеризации, как было описано в работе Гильянёф.[35]

Таблица 3.3 – Характеристик полимеров, полученных при полимеризации стирола и метилметакрилата.

№ эксперимента	мономер	Температура полимеризации	$[I]_0 / [M]_0$	Конверсия	M_n^a , кг/моль	$M_{n, th}$, кг/моль	PDI	Время эксперимента, ч
1	ММА	80	1/800	0.44	25	35	1.40	9
2	ММА	80	1/400	0.55	20	22	1.44	6
3	ММА	90	1/1900	0.35	30	66.5	1.35	1.2
4	Sty	120	1/350	0.25	8.7	9.1	1.27	9
5	Sty	100	1/800	0.70	60	58	1.43	45

^a относительно стандартов полистирола.

Для определения доли «живых» цепей в полученном полимере был сделан эксперимент по реиницированию полимеризации. Полученный при полимеризации ММА полимер был использован для иницирования полимеризации стирола при следующих условиях: температура 90°C, полимеризация в массе, соотношение инициатор/мономер - 1/40000. Высокое соотношение мономер/инициатор обуславливается низкой растворимости поли-ММА в стироле.[117]

Несмотря на нелинейный рост M_n с конверсией мономера при полимеризации ММА, полученный полимер способен реиницировать полимеризацию стирола (рисунок 3.18 а). Изучения образцов полимерной смеси методом ГПХ анализа показывает, что почти весь исходный полимер метилметакрилата переходит в блок-сополимер в течение 2,5 часов. Интегрирование хроматограмм позволяет оценить долю «живых» цепей в 80%.

Высокое значение доли «живых» цепей подтверждает незначительный вклад реакции переноса атома водорода.

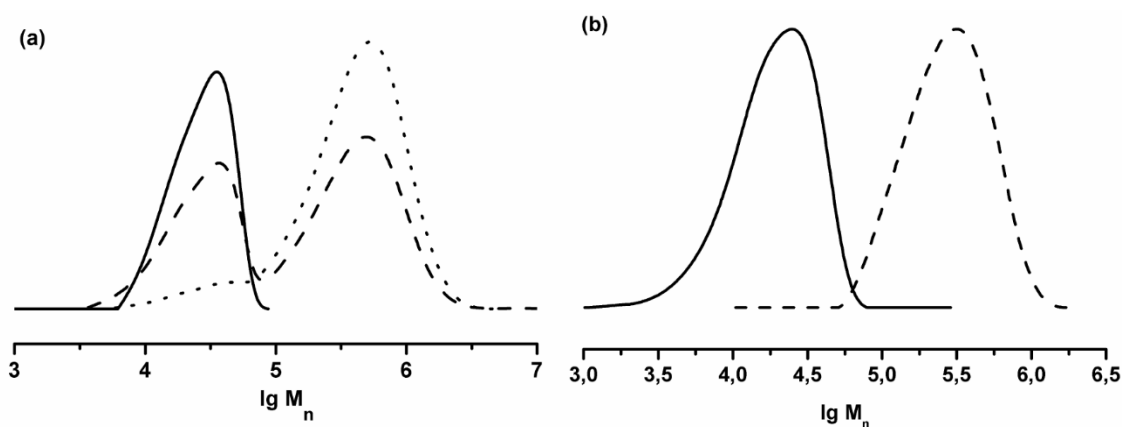


Рисунок 3.18 – Реиницирование полимеризации стирола макро инициатором поли-ММА-7 ($I/M = 1/40000$) при 90°C : (a) макроинициатор из эксперимента 1, Таблица 3.3 ($M_n = 25$ кг/моль, $PDI = 1.40$, сплошная линия), хроматограмма реакционной смеси через 1.5 ч нагревания (пунктирная линия), хроматограмма реакционной смеси через 2.5ч нагревания ($M_n = 410$ кг/моль, $PDI=1.44$, точки) (b) макроинициатор из эксперимента 2 Таблица 3.3 ($M_n = 20$ кг/моль, $PDI = 1.44$, сплошная линия), хроматограмма реакционной смеси через 3.5ч нагревания ($M_n = 220$ кг/моль, $PDI = 1.45$, пунктирная линия).

Увеличение концентрации инициатора приводит к контролируемому режиму полимеризации ММА вплоть до конверсии 55% (образец 2, таблица 3.3 и рисунок 3.17 b). Значение индекса полидисперсности, как и в вышеописанном случае, равно 1.4. Реиницирование полимеризации стирола (температура 90°C , полимеризация в массе, соотношение инициатор/мономер - $1/40000$) позволило оценить долю «живых» цепей на уровне 90% (рисунок 3.18 b). Полученный поли-ММА-блок-поли-Ст характеризуется значением $M_n=220$ кг/моль и $PDI=1.45$ при 10% конверсии стирола. Отклонение молекулярной массы от теоретически ожидаемого значения $M_n=230$ кг/моль составляет 10%, это позволяет оценить долю «живых» цепей в 90%, что хорошо согласуется с данными по ГПХ анализу.

Для изучения температурного эффекта, была проведена полимеризация ММА инициированная **7d** при 90°C (образец 3, таблица 3.3). Стоит отметить, что полимеризация протекает в контролируемом режиме до 30% конверсии мономера. Иницирование полимеризации стирола полученным полимером

позволило оценить долю «живых» цепей в 50%. Стоит отметить, что при 90°C вклад Н-переноса выше, чем при 80°C, это приводит к увеличению скорости необратимой гибели полимерных цепей и, как следствие, уменьшению доли «живых» цепей.

Кроме того, была исследована применимость алкоксиамина **7d** для контроля полимеризации стирола. Полимеризация стирола была проведена в массе при температуре 120°C и соотношением концентраций инициатора к мономеру 1/350. Изменение M_n и PDI с конверсией стирола приведено на рисунке 3.19а. Вследствие относительно низкой для полимеризации стирола температуры процесса, конверсия мономера растёт медленно. Полимеризация была остановлена через 9 часов при 25% конверсии мономера. Полимеризация стирола в присутствии **7d** протекает в контролируемом режиме, что подтверждается линейным изменением молекулярной массы полимера с конверсией мономера и низким значением PDI=1.27 (рисунок 3.19).

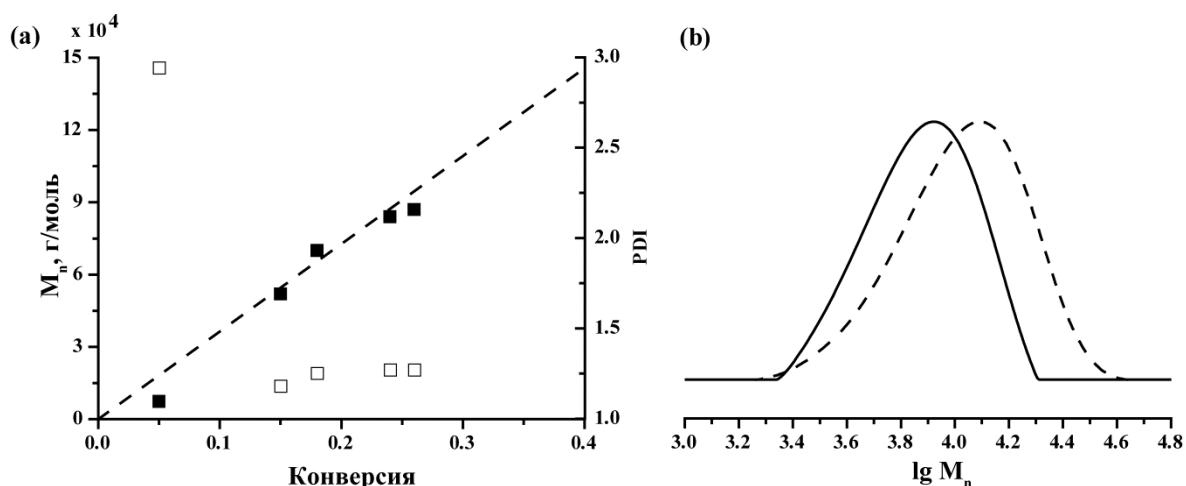


Рисунок 3.19 – (а) Изменение M_n (■) и PDI (□) с конверсией мономера для полимеризации стирола, иницируемой **7d** при $T=120^\circ\text{C}$, $[I]/[M] = 1/350$. (б) Хроматограмма полистирола при 25% конверсии мономера ($M_n = 8.7$ кг/моль, PDI = 1.27, сплошная линия) и поли-Ст-блок-поли-ММА блок-сополимера после 1ч реиницирования полимеризации MMA ($M_n = 9.2$ кг/моль, PDI = 1.30, пунктирная линия).

Полученный полимер был использован для реиницирования полимеризации MMA (рисунок 3.19 б, образец 4 в таблице 3.3). Полученный

блок-сополимер ($M_n = 9.2$ кг/моль и $PDI = 1.30$) обладает лишь немного большей молекулярной массой, что может быть следствием короткого времени полимеризации. Процесс полимеризации был остановлен через 1ч после начала для предотвращения загустевания реакционной смеси.

Использование **7d** в качестве инициатора в гомополимеризации стирола позволяет достигать высокой конверсии мономера. Это было подтверждено экспериментом по полимеризации стирола в датчике ЯМР спектрометра при следующих условиях: дегазированный раствор 3 мг **7d** в 700 мкл стирола, (соотношение инициатора к мономеру 1/800) был помещён в нагретый до 100°C датчик ЯМР спектрометра. Процесс полимеризации был остановлен через 45 ч при конверсии мономера 70%, молекулярная масса гомополимера стирола достигла 60 кг/моль при полидисперсности $PDI = 1.43$ (таблица 3.3, образец 5).

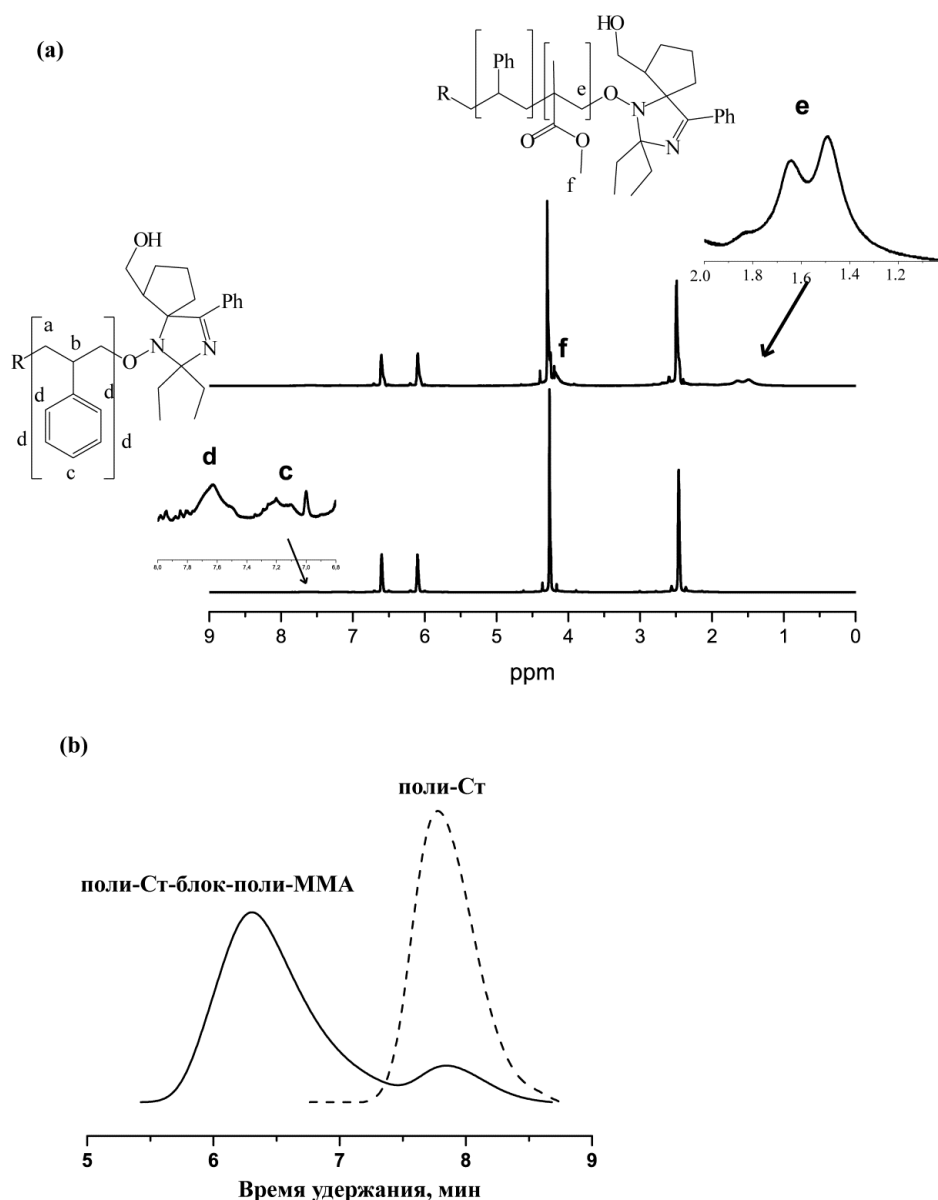


Рисунок 3.20 – (а) ^1H ЯМР спектр ММА с добавкой поли-Ст-7 макроинициатора до (снизу) и после (сверху) нагревания при 100°C в датчике ЯМР спектрометра (инициатор/мономер 1/9000, максимальная конверсия 35%). (б) Хроматограмма макроинициатора (пунктирная линия $M_n = 21$ кг/моль, $PDI = 1.17$) и поли-Ст-блок-поли-ММА блок-сополимер (сплошная линия, $M_n = 390$ кг/моль, $PDI = 1.93$), доля непрореагированного полистирола 10% .

Известно, что иногда не удается получить блок-сополимеры при использовании макроалкоксиамины на основе гомополимера стирола.[33] Для подтверждения образования блок-сополимера при использовании гомополимера стирола в качестве инициатора, была проведена полимеризация стирола, инициированная образцом полимера, полученном при полимеризации стирола в датчике ЯМР спектрометра. Раствор полистирола ($M_n = 21$ кг/моль,

PDI = 1.17) в MMA (инициатор/мономер 1/9000) нагревался в датчике ЯМР спектрометра при температуре 80°C. Результаты ГПХ анализа полученного блок-сополимера (рисунок 3.20 б) указывают на увеличение молекулярной массы полимера вследствие образования блок-сополимера стирола и метилметакрилата (таблица 3.3, образец 5). ЭПР эксперименты (рисунок 3.21) также дают значение доли «живых» цепей более 90%.

В таблице 3.4 суммированы все результаты по реиницированию полимеризации.

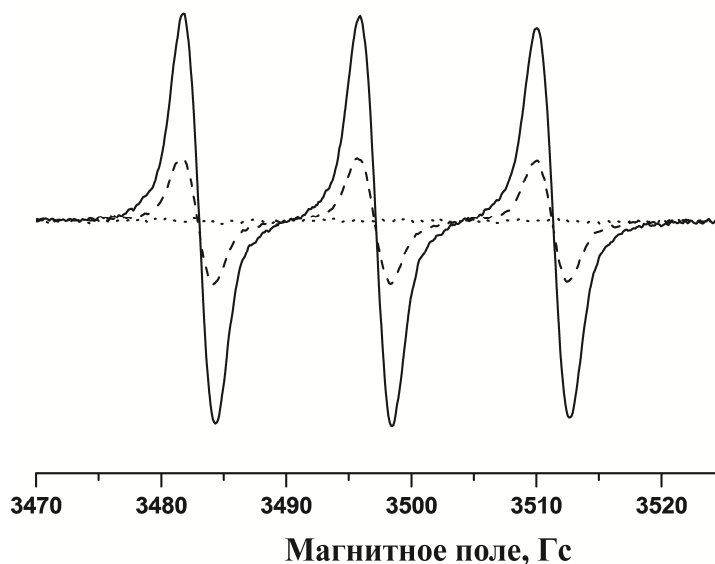


Рисунок 3.21 – Рост ЭПР сигнала при нагревании ($T=100^{\circ}\text{C}$) $1 \cdot 10^{-4}$ М раствора полистирола из эксперимента 4 (таблица 3.3) в толуоле, начальный спектр (точки), через 1.5ч (пунктирная линия), через 3ч (сплошная линия), конечная концентрация НР $9.2 \cdot 10^{-5}$ М.

Таблица 3.4 – Результаты экспериментов по реиницированию полимеризации.

№ эксперимента	Макроинициатор M _n , кг/моль PDI	Мономер	Инициатор/мономер	Температура, °С	Время реакции, ч	Конверсия	Блок-сополимер M _n , кДа PDI	Блок-сополимер M _{n,th} ^a , кг/моль	F ^b
1	pMMA 25 1.40	Sty	1/40000	90	2.5	0.1	410 1.44	430	0.8
2	pMMA 20 1.44	Sty	1/22000	90	3.5	0.1	220 1.45	210	0.9
3	pSty 7.0 1.25	Sty	1/13000	120	1	>0.01	13,5 1.20	-	0.9
4	pSty 8.7 1,27	MMA	1/15000	100	1	>0.01	9.2 1.30	-	0.9
5	pSty 21 1.17	MMA	1/9000	100	15	0.44	390 1.93	417	0.9

^a Доля «живых» цепей.

Заключение

Методы квантовой химии позволили определить механизм протекания реакции переноса атома водорода по внутримолекулярному механизму: реакция протекает в двухстадийном процессе с образованием интермедиата N-оксида, с его последующей перестройкой в гидроксилламин. Реакция внутримолекулярного H-переноса протекает через переходное состояние с образованием 5-членного цикла, геометрия которого является строго заданной и не претерпевает изменений при варьировании заместителей при нитроксильной группе алкоксиаминов. Объёмные заместители затрудняют достижение необходимой конформации переходного состояния, тем самым приводят к увеличению энергии активации реакции внутримолекулярного H-переноса. Кроме того, алкоксиамины с объёмными заместителями в нитроксильном фрагменте обладают меньшим барьером гомолиза C-ON связи. Таким образом, введение объёмных заместителей в нитроксильный радикал приводит к увеличению разницы между энергетическими барьерами реакция H-переноса по внутримолекулярному механизму и гомолиза алкоксиамина, что, в свою очередь приводит, к уменьшению вклада побочной реакции.

Была исследована возможность применения новых стерически затруднённые нитроксильных радикалов имидазолинового типа в качестве контролирующих агентов полимеризации метакриловых мономеров. С этой целью было изучено протекание побочной реакции переноса атома водорода по внутри- и межмолекулярному механизмам. Показано, что для всех изученных соединений реакция H-переноса по внутримолекулярному механизму не протекает, а доля реакции по межмолекулярному механизму находится в пределах 1-3%. Наиболее перспективный НР позволил провести полимеризацию метилметакрилата в контролируемом режиме до 55% конверсии мономера без добавления сомономера при 80°C. Кроме того, удалось достичь контролируемого режима полимеризации стирола до 70% при

температуре 100°C. «Живой» характер полимеризации был подтвержден синтезом блок-сополимеров стирола и метилметакрилата.

ГЛАВА 4. КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ЗАХВАТОМ СПИНА В ПРИСУТСТВИИ НИТРОНОВ

Введение

Применение нитронов в радикальной контролируемой «живой» полимеризации основано на обратимой рекомбинации образующегося *in situ* нитроксильного макрорадикала с радикалом роста. Обычно данный процесс полимеризации, называемый *in situ* ПКНР,[72] проводят в температурном интервале 100-125°C. В этих условиях происходит распад образующихся макроалкоксиаминов, и поэтому полимеризация носит «живой» характер. Однако в 2008 году Барнер-Коволликом с соавторами было замечено, что при проведении полимеризации с нитронами при более низких температурах также можно контролировать молекулярную массу образующегося полимера путем варьирования количества добавляемого контролирующего агента. Продукт, получающийся в такой полимеризации с захватом спина (ESCP – Enhanced Spin Capturing Polymerization),[75] представляет собой полимер, содержащий нитроксильный фрагмент в центре полимерной цепи. Хотя сама полимеризация ESCP не имеет «живого» характера, получающийся в результате нее полимер является макроинициатором, что позволяет использовать его в синтезе триблок-сополимеров АВА.

Для эффективного контроля молекулярной массы полимера, получаемого методом ESCP, необходимо знать какое влияние на молекулярную массу полимера оказывают те или иные условия процесса полимеризации. Кроме того, для успешного применения продукта ESCP в синтезе блок-сополимеров важно высокое содержание в нем «живых» цепей (макроалкоксиаминов), которое зачастую бывает сложно получить при заданной молекулярной массе полимера. Таким образом, подбор оптимальных условий синтеза «живого» полимера методом ESCP представляет трудоемкую задачу.

В данной главе представлено численное исследование влияния условий полимеризации с захватом спина на характеристики (молекулярная масса, доля живых цепей) конечного полимера. Также рассмотрено влияние возможных побочных реакций на кинетику ESCP и характеристики получаемого полимера. Получены математические выражения, позволяющие численно рассчитывать временную зависимость молекулярномассовых характеристик полимера. Кроме того, представлены аналитические выражения, позволяющие оценить молекулярную массу полимера и долю «живых» цепей и подобрать оптимальные условия для проведения полимеризации.

Экспериментальная часть

Методика численных расчётов кинетики ESCP

Все численные расчеты кинетики полимеризации были сделаны для полимеризации стирола (St) в массе ($C_0(\text{St}) = 8.7 \text{ M}$) со следующими температурными зависимостями констант скоростей k_p и k_t (4.1-4.2). Значение константы скорости рекомбинации макронироксильного радикала с радикалом полимерной цепи с образованием «живых» цепей положим равным $k_c = 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, типичное для подобного рода процессов. [96] Эффективность инициатора принималась равной $f=0.8$. [118] Константы скорости иницирования k_{in} и присоединения полимерного радикала к нитрону $k_{ad,macro}$ варьировались в определённых пределах.

$$k_p(T) = 10^{7.63} \exp\left(-\frac{32510}{8.314T}\right) [M^{-1}c^{-1}] \quad (4.1)$$

$$k_t(T) = \exp\left(20.785 - \frac{753}{T}\right) [M^{-1}c^{-1}] \quad (4.2)$$

Молекулярномассовые характеристики полимера (молекулярная масса \bar{M}_n и индекс полидисперности PDI) рассчитывались из кинетики полимеризации, используя метод моментов молекулярно-массового

распределения (ММР). [36] По определению, k -ым моментом дискретного ММР называется сумма:

$$m_k = \sum_i i^k [Chain_i] \quad (4.3)$$

где $[Chain_i]$ – концентрации полимерных цепей, содержащих i звеньев. Выражение (4.3) также можно применять и для случая непрерывного распределения после замены суммирования интегрированием. Обычно выделяют первые четыре момента m_{0-3} , которые связаны со следующими экспериментально измеряемыми характеристиками полимера:

$$\text{среднечисленная масса} \quad \bar{M}_n = M \frac{m_1}{m_0} \quad (4.4)$$

$$\text{средневзвешенная масса} \quad \bar{M}_w = M \frac{m_2}{m_1} \quad (4.5)$$

$$\begin{array}{l} \text{“z-средняя” или} \\ \text{среднеседиментационная} \\ \text{масса} \end{array} \quad \bar{M}_z = M \frac{m_3}{m_2} \quad (4.6)$$

$$\text{индекс полидисперсности} \quad PDI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{m_2 m_0}{m_1^2} \quad (4.7)$$

Таким образом, выражения (4.4)-(4.7) устанавливают связь между теоретически рассчитываемыми кинетическими параметрами полимеризации (концентрациями полимерных цепей) и экспериментально измеряемыми характеристиками полимера (молекулярной массой и индексом полидисперсности).

4.1 Кинетическая схема идеального процесса ESCP. Зависимость концентраций основных компонентов ESCP от времени

Рассмотрим механизм идеальной полимеризации с захватом спина в присутствии нитронов (ESCP, рисунок 4.1).[77]

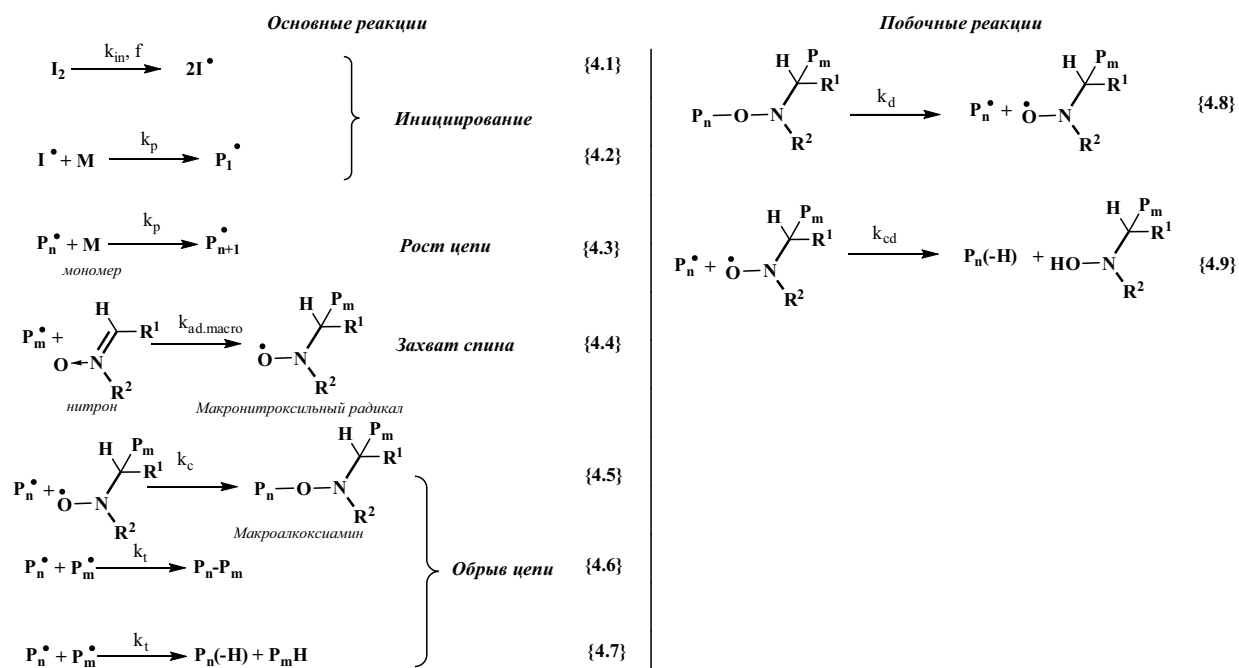


Рисунок 4.1 – Механизм процесса ESCP.

Идеальный механизм ESCP состоит из 4-х стадий: иницирование, рост полимерной цепи, захват спина и обрыв цепи. На первой стадии процесса происходит термический распад молекулы инициатора I_2 с константой скорости k_{in} и эффективностью f с образованием двух радикалов I . Затем радикал I присоединяется к молекуле мономера M с образованием первичного радикала роста IM_1^\bullet . В результате последовательного присоединения мономера M к макрорадикалу P_n^\bullet происходит рост цепи. На стадии захвата спина ловушкой N происходит образование нитроксильного макрорадикала P_nNO^\bullet с константой скорости $k_{ad,macro}$. При дальнейших расчетах будем пользоваться приближением Флори, согласно которому реакционная способность макрорадикалов практически не зависит от длины цепи.[12] Тогда с кинетической точки зрения радикалы P_n^\bullet независимо от степени полимеризации n являются эквивалентными. Данное утверждение верно и для макрорадикалов P_nNO^\bullet , поэтому в дальнейших обозначениях этих соединений индекс n мы будем опускать (т.е. $P_n^\bullet \equiv P^\bullet$ и $P_nNO^\bullet \equiv PNO^\bullet$). Приближение Флори хорошо выполняется при полимеризации стирола до конверсий $\sim 60\%$. При рекомбинации макрорадикала PNO^\bullet с радикалом роста P^\bullet образуется макроалкоксамин **A**. Константу скорости данной стадии обозначим k_c . Данная

стадия предполагается необратимой в условиях идеального процесса ESCP. Помимо этого протекает квадратичный обрыв цепи с образованием «мертвых» цепей D. В рамках идеального механизма принимается, что квадратичный обрыв цепи протекает через рекомбинацию двух макрорадикалов. Они могут образовываться в результате рекомбинации или диспропорционирования двух макрорадикалов роста с константой скорости k_t .

Согласно закону действующих масс, запишем выражения для скоростей изменения концентраций вышеприведенных компонентов идеального процесса ESCP:

$$\frac{d[I_2]}{dt} = -k_{in}[I_2] \quad (4.8)$$

$$\frac{d[P^*]}{dt} = 2fk_{in}[I_2] - k_{ad,macro}[P^*][N] - k_c[P^*][PNO^*] - 2k_t[P^*]^2 \quad (4.9)$$

$$\frac{d[N]}{dt} = -k_{ad,macro}[P^*][N] \quad (4.10)$$

$$\frac{d[PNO^*]}{dt} = k_{ad,macro}[P^*][N] - k_c[P^*][PNO^*] \quad (4.11)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = k_c[P^*][PNO^*] \quad (4.12)$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -k_p[P^*][M] \quad (4.13)$$

$$\frac{d[D]}{dt} = k_t[P^*]^2 \quad (4.14)$$

Радикалы полимерной цепи P^* и макронитроксильные радикалы PNO^* являются короткоживущими частицами, для которых справедливо приближение квазистационарных концентраций (4.15)-(4.16):

$$\frac{d[P^*]}{dt} = 2fk_{in}[I_2] - k_{ad,macro}[P^*]_{cm}[N] - k_c[P^*]_{cm}[PNO^*]_{cm} - 2k_t[P^*]_{cm}^2 = 0 \quad (4.15)$$

$$\frac{d[PNO^*]}{dt} = k_{ad,macro}[P^*]_{cm}[N] - k_c[P^*]_{cm}[PNO^*]_{cm} = 0 \quad (4.16)$$

Решая систему уравнений (4.15)-(4.16) относительно $[P^*]_{cm}$ и $[PNO^*]_{cm}$ найдём стационарные концентрации радикалов полимерной цепи (4.17) и макронитроксильных радикалов (4.18).

$$[P^*]_{cm} = \frac{-k_{ad,macro}[N] + \sqrt{(k_{ad,macro}[N])^2 + 4fk_{in}k_t[I_2]}}{2k_t} \quad (4.17)$$

$$[PNO^*]_{cm} = \frac{k_{ad,macro}[N]}{k_c} \quad (4.18)$$

Стационарная концентрация макронитроксильного радикала $[PNO^*]_{cm}$ прямо пропорциональна концентрации нитрона N , в то время как стационарная концентрация радикалов полимерной цепи имеет более сложную зависимость от концентрации нитрона. Однако, при эффективном захвате макроалкильных радикалов P^* нитроном ($(k_{ad,macro}[N])^2 \gg 4fk_{in}k_t[I_2]$) стационарная концентрация радикалов полимерной цепи определяется выражением (4.19) и имеет обратно пропорциональную зависимость от концентрации нитрона. Интересно, что скорость образования макроалкоксамина вовсе оказывается независимой от концентрации нитрона, а определяется только скоростью инициирования полимеризации.

$$[P^*]_{cm} \approx \frac{fk_{in}}{k_{ad,macro}} \frac{[I_2]}{[N]} \quad (4.19)$$

4.2 Зависимость основных характеристик полимера ESCP от времени

Как уже было описано выше, основными характеристиками полимерных материалов являются среднечисловая молекулярная масса \bar{M}_n , индекс полидисперсности PDI, доля «живых» цепей ϕ . Для успешного синтеза высококачественного полимера с заданными характеристиками необходимо точно знать как зависимость данных величин от времени, так и характер влияния на них различных условий протекания реакции полимеризации. В текущем разделе представлены выражения, которые позволяют при численном

решении кинетической схемы процесса ESCP (4.15)-(4.16) определять основные характеристики образующегося полимера (\bar{M}_n , PDI, ϕ) в любой момент времени.

4.2.1 Среднечисловая молекулярная масса (\bar{M}_n). Вывод основного уравнения ESCP

Одной из основных характеристик полимерного материала, определяющей его физические свойства, является молекулярная масса, которая совпадает со среднечисленной степенью полимеризации с точностью до постоянного множителя, равного молекулярной массе мономера. Как было показано в Главе 1, метод ESCP позволяет контролировать этот важный параметр получать полимерные материалы с определенной молекулярной массой. Ранее в работе Вонга с соавторами [75] было получено выражение, связывающее среднечисловую степень полимеризации с концентрацией нитрона (1.17). Однако при выводе данного выражения была допущена неточность, кроме того, уравнение (1.17) определяет мгновенную степень полимеризации, которая в общем случае ($C_{SC} \neq 1$) не равна степени полимеризации получаемого в эксперименте полимера. Далее получим выражения, как для мгновенного, так и усредненного по времени значения среднечисленной степени полимеризации полимера ESCP

Мгновенная среднечисловая степень полимеризации

Мгновенная среднечисленная степень полимеризации DP_n равна произведению скорости роста макрорадикала P' на среднее время его жизни с коэффициентом 2, учитывающим тот факт, что при рекомбинации макрорадикалов образуется полимерная цепь со статистически в 2 раза большей молекулярной массой, по сравнению с исходными макрорадикалами. Среднее время жизни радикала P' обратно пропорционально суммарной по всем каналам скорости гибели радикала роста полимерной цепи P'

(выражение (4.20)). Отметим, что, несмотря на сохранение числа радикальных частиц в реакции захвата спина, (рисунок 4.1) радикал роста P^\bullet гибнет на стадии присоединения к нитрону N , так как образующийся макронитроксильный радикал PNO^\bullet не способен участвовать в росте цепи. Данный канал гибели не был учтен при выводе основного уравнения ESCP в работе Вонга с соавторами.[75] Помимо реакции с N , радикал P^\bullet гибнет в результате рекомбинации с получающимся нитроксильным макрорадикалом PNO^\bullet и квадратичного обрыва, при котором образуются «мертвые» цепи D .

$$DP_n = 2V_p \bar{\tau} = 2 \frac{V_p}{V_t} = 2 \frac{k_p[M]}{k_{ad,macro}[P^\bullet][N] + k_c[P^\bullet][PNO^\bullet] + 2k_t[P^\bullet]^2} \quad (4.20)$$

Воспользовавшись условиями (4.17)-(4.18), получим:

$$DP_n^{-1} = \frac{k_t[P^\bullet]}{k_p[M]} + \frac{k_{ad,macro}[N]}{k_p[M]} = DP_\infty^{-1} + \frac{k_{ad,macro}[N]}{k_p[M]} = DP_\infty^{-1} + C_{sc} \frac{[N]}{[M]} \quad (4.21),$$

где

$$DP_\infty^{-1} = \frac{k_t[P^\bullet]_{cm}}{k_p[M]} = \frac{-k_{ad,macro}[N] + \sqrt{(k_{ad,macro}[N])^2 + 4fk_{in}k_t[I_2]}}{2k_p[M]} \quad (4.22)$$

Выражение (4.21), имея тот же вид, что и (1.17), полученное в работе [75], отличается от последнего множителем у константы захвата спина C_{sc} . Отметим, что выражение (1.17) в основном используется в литературе для измерения констант C_{sc} , это означает, что приведённые в литературе значения констант C_{sc} [119,120] систематически завышены в 2 раза.

В таблице 2 приведено сравнение экспериментальных данных (конверсия мономера и молекулярная масса) для полимеризации стирола с численным решением кинетики ESCP с использованием значений C_{sc} из литературы и скорректированных согласно выражению (4.21). Как видно из табл. 4.1, использование константы C_{sc} , рассчитанной по выражению (4.21) позволяет добиться хорошего согласия между экспериментальными данными и численным расчётом.

Таблица 4.1 – Сравнение экспериментальных данных с численным расчётом.

№	[AIBN] ₀ /[PBN] ₀ (мм ⁻¹)	M _n (кДа)			Конверсия (%)			ИСТОЧНИК
		Exp ^a	Sim ^b	Sim ^c	Exp ^a	Sim ^b	Sim ^c	
1	40/40	12	9.9	13.3	60	44	59	76
2	40/80	19	14	19.9	51	35	50	76
3	20/50	19.9	10.9	19.4	19	12	21	78
4	20/100	12.5	5.5	10.4	20	8	16	78

^a Экспериментальные значения и численный расчёт с ^b C_{SC} из [120]; ^c C_{SC} скорректировано в соответствие с выр. (4.21)

Условия измерения константы захвата спина C_{SC}. Анализ возможных погрешностей.

Стоит отметить, что в работе [75] величина DP_∞⁻¹ рассматривается как не зависящая от концентрации нитрона, что, как видно из выражения (4.22), в общем случае не верно.

Рассмотрим два предельных случая. В случае эффективного захвата радикала роста P^{*} нитроном N (это соответствует высокой доли «живых» цепей в конечном полимере), т.е. при условии $k_{ad,macro}[P^*][N] \gg k_t[P^*]^2$, стационарная концентрация радикалов P^{*} определяется выражением (4.19). Это позволяет записать выражение (4.22) в следующем виде:

$$DP_{\infty}^{-1} = \frac{fk_{in}k_t}{k_{ad,macro}k_p[M][N]} \frac{[I_2]}{[N]} \approx const \frac{[I_2]}{[N]} \quad (4.23)$$

Таким образом, величина DP_∞⁻¹ не является постоянной и обратно пропорциональна концентрации нитрона. Чтобы уменьшить погрешность измерения константы захвата спина C_{SC} необходимо вместе с изменением концентрации нитрона [N] изменять и концентрацию инициатора [I₂] так, чтобы их отношение оставалось постоянным. Т.е. в этом случае DP_∞⁻¹ зависит от концентрации нитрона [N].

В случае если радикалы P^{\bullet} гибнут в основном в результате квадратичного обрыва (соответствует низкой доли “живых” цепей в конечном полимере), т.е. $k_{ad,macro}[P^{\bullet}][N] \ll k_t[P^{\bullet}]^2$, стационарную концентрацию радикалов роста $[P^{\bullet}]_{cm}$ можно оценить из выражения (4.15) следующим образом:

$$2fk_{in}[I_2] - 2k_{ad,macro}[P^{\bullet}]_{cm}[N] - 2k_t[P^{\bullet}]_{cm}^2 \approx 2fk_{in}[I_2] - 2k_t[P^{\bullet}]_{cm}^2 \approx 0 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [P^{\bullet}]_{cm} \approx \sqrt{\frac{fk_{in}[I_2]}{k_t}}.$$

Используя полученную оценку $[P^{\bullet}]_{cm}$ выражение (4.22) можно записать следующим образом:

$$DP_{\infty}^{-1} = \frac{\sqrt{fk_{in}k_t[I_2]}}{k_p[M]} \quad (4.24)$$

В этом случае DP_{∞}^{-1} не зависит от концентрации нитрона $[N]$.

Средняя по времени среднечисловая степень полимеризации

Выражение (4.21) позволяет находить мгновенную среднечисловую степень полимеризации $DP_n(t)$, которая равна среднему количеству мономерных звеньев в полимерной цепи в определенный момент времени. Однако в эксперименте всегда измеряется данная величина, усредненная по времени всего процесса, \overline{DP}_n (либо $\overline{M}_n = M \cdot \overline{DP}_n$, где M – молярная масса мономерного звена).

Для расчета зависимости усреднённой по времени степени полимеризации $\overline{DP}_n(t)$ (молекулярной массы $\overline{M}_n(t)$) от времени воспользуемся выражением для моментов молекулярно массового распределения (4.4).[36]

Поскольку $\overline{DP}_n = \frac{m_1}{m_0}$, то для нахождения данной зависимости необходимо знать

$m_0(t)$ и $m_1(t)$.

Нулевой момент ММР, $m_0 = \sum [Chain_i]$, определяет общую концентрацию полимерных частиц в растворе. В предположении, что все радикальные

частицы гибнут в реакции рекомбинации, общую концентрацию полимерных частиц можно принять равной концентрации израсходованного инициатора. Таким образом,

$$m_0(t) = f[I]_0(1 - e^{-k_{in}t}) \quad (4.25)$$

Первый момент ММР, $m_0 = \sum i[Chain_i]$, в свою очередь, определяет суммарное количество мономерных звеньев во всех полимерных цепях в единице объема раствора, иначе говоря, концентрацию прореагировавшего мономера, т.е.

$$m_1(t) = [M]_0 - [M](t) \quad (4.26)$$

Таким образом, величина усреднённой по времени степени полимеризации определяется следующим выражением:

$$\overline{DP}_n = \frac{[M]_0 - [M](t)}{f[I]_0(1 - e^{-k_{in}t})} \quad (4.27)$$

4.2.2 Индекс полидисперсности (PDI)

Немаловажной характеристикой полимера является индекс полидисперсности PDI, который характеризует ширину молекулярно массового распределения. Для расчёта зависимости значения PDI от времени в процессе полимеризации воспользуемся выражением для моментов ММР (4.7):

$$PDI(t) = \frac{\overline{M}_w(t)}{\overline{M}_n(t)} = \frac{m_2(t)m_0(t)}{m_1^2(t)}$$

Для нахождения PDI(t) помимо зависимостей $m_0(t)$ и $m_1(t)$, описанных выше, необходимо знать $m_2(t)$. Вывод выражения для зависимости 2-го момента $m_2(t)$ от времени при протекании некоторых возможных побочных реакций приведён в приложении к настоящей работе. Для идеального механизма ESCP кинетическое уравнение для изменения 2-го момента ММР со временем имеет следующий вид (4.28). Изменение $m_2(t)$ происходит вследствие рекомбинации

полимерных радикалов (1 и 2 слагаемое в (4.28)) и присоединения молекулы мономера к радикалу роста (3 слагаемое в (4.28)).

$$\frac{d}{dt}m_2(t) = 2k_c m_{1P^\bullet} m_{1PNO^\bullet} + 2k_t m_{1P^\bullet}^2 + k_p [M](2m_{1P^\bullet} + [P^\bullet]) \quad (4.28),$$

где m_{1P^\bullet} и m_{1PNO^\bullet} представляют собой соответственно 1-й момент ММР для радикала роста полимерной цепи P^\bullet и макронитроксильного радикала PNO^\bullet . Временная зависимость m_{1P^\bullet} и m_{1PNO^\bullet} удовлетворяет следующим кинетическим уравнениям (вывод представлен в приложении):

$$\frac{d}{dt}m_{1P^\bullet}(t) = k_p [P^\bullet][M] - k_c [PNO^\bullet] m_{1P^\bullet} - k_{ad.macro} [N] m_{1P^\bullet} - 2k_t [P^\bullet] m_{1P^\bullet} \quad (4.29)$$

$$\frac{d}{dt}m_{1PNO^\bullet} = k_{ad.macro} [N] m_{1P^\bullet} - k_c [P^\bullet] m_{1PNO^\bullet} \quad (4.30)$$

Численное решение выражений (4.28)-(4.30) совместно с кинетической схемой (4.8)-(4.14) позволяет находить значение PDI в любой момент полимеризации.

4.2.3 Доля «живых» цепей (φ)

Величина доли «живых» цепей (макроалкоксоамина) определяет возможность использовать полимер для инициирования полимеризации для получения блок сополимеров различного состава. Доля «живых» цепей определяется отношением концентрации полимерных цепей, находящихся в форме макроалкоксоамина $[A]$, к общей концентрации полимерных цепей. Так как стационарная концентрация радикалов P^\bullet и PNO^\bullet на несколько порядков ниже концентрации макроалкоксоамина и «мёртвых» цепей (обычно $\sim 10^{-7}$ М против $\sim 10^{-2}$ М), то при расчёте доли «живых» цепей φ ими можно пренебречь. Таким образом, значение φ определяется по формуле

$$\varphi(t) = \frac{[A](t)}{[A](t) + [D](t)} \quad (4.31)$$

Аналитическая оценка доли живых цепей ϕ .

Выражение (4.31) позволяет определить долю живых цепей только после полного численного решения кинетической схемы процесса ESCP, однако удобно иметь аналитическое выражение, позволяющее оценить значение ϕ , не проводя численного моделирования.

По аналогии с выражением (4.21), позволяющее рассчитать мгновенное значение DP_n , получим выражение для мгновенного значения ϕ :

$$\phi^m = \frac{\frac{d[A]}{dt}}{\frac{d[A]}{dt} + \frac{d[D]}{dt}} = \frac{1}{1 + \frac{\frac{d[D]}{dt}}{\frac{d[A]}{dt}}} \quad (4.32)$$

Найдём отношение скорости образования «мёртвых» цепей к скорости образования макроалкоксоамина:

$$\frac{\frac{d[D]}{dt}}{\frac{d[A]}{dt}} = \frac{k_t[P^\bullet]^2}{k_c[PNO^\bullet][P^\bullet]} = \frac{k_t[P^\bullet]}{k_c[PNO^\bullet]} \stackrel{\text{условие стационара}}{=} \frac{k_t[P^\bullet]_{cm}}{k_{ad,macro}[N]} = \frac{-1 + \sqrt{1 + \frac{4fk_{in}k_t[I_2]}{(k_{ad,macro}[N])^2}}}{2}$$

Подставив полученное выражение в (4.32), получаем формулу для расчёта мгновенного значения доли «живых» цепей ϕ^m :

$$\phi = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{fk_{in}k_t[I_2]}{(k_{ad,macro}[N])^2}}} \quad (4.33).$$

На рисунке 4.2а показана зависимость доли «живых» цепей ϕ , а также мгновенной доли «живых» цепей ϕ^m от времени полимеризации. По мере расходования инициатора полимеризации, концентрация радикалов роста полимерной цепи снижается, что приводит к уменьшению скорости образования «мёртвых» цепей. Этим объясняется сильная зависимость значения ϕ^m от времени. Напротив, значение доли «живых» цепей ϕ , рассчитанное по выражению (4.31) слабо изменяется со временем. Это является

следствием того, что основная масса полимерных цепей образуется в течение характерного времени распада инициатора $t = \frac{1}{k_{in}}$.

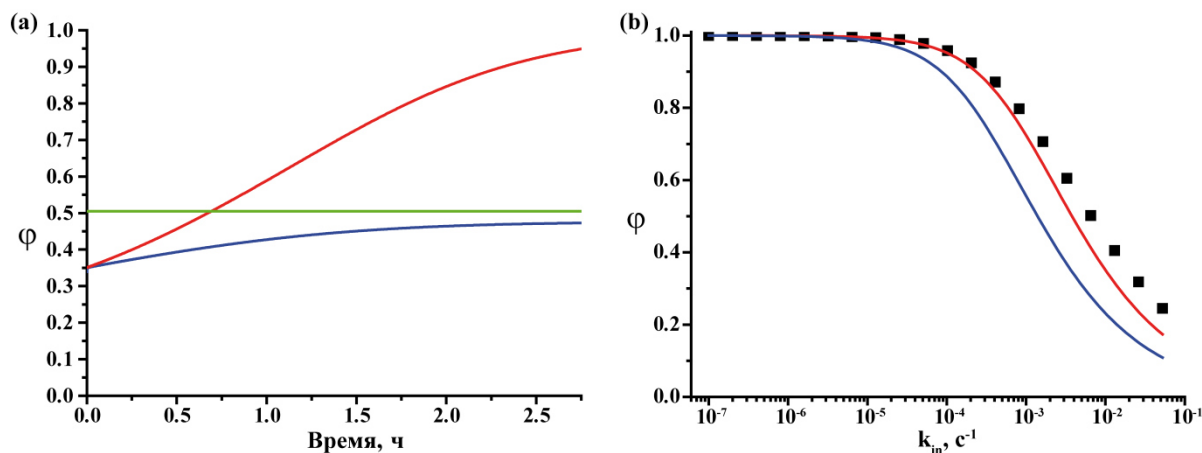


Рисунок 4.2 – (а) Рассчитанная зависимость φ (синий), φ^m (красный) от времени и оценка доли «живых» цепей по выражению (4.34). Расчёт выполнен при значениях параметров: $k_t=k_c=10^8 \text{ M}^1 \text{ c}^{-1}$, $k_{in}=5 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, $k_p=660 \text{ M}^1 \text{ c}^{-1}$, $C_{SC}=0.5$, $[I_2]_0/[N]_0/[M]_0=1/1/500$; (б) Аппроксимация рассчитанных значений φ по выражению (4.31) выражением (4.34): красный – $\alpha=1.65$, синий – $\alpha=1$. Расчёт выполнен при значениях параметров: $k_t=k_c=10^8 \text{ M}^1 \text{ c}^{-1}$, $k_p=660 \text{ M}^1 \text{ c}^{-1}$, $C_{SC}=2$, $[I_2]_0/[N]_0/[M]_0=1/2/500$

В дальнейшем, когда наблюдаются значения φ^m близкие к 1, общее количество полимерных цепей изменяется слабо и не оказывает влияния на значение φ . Таким образом, долю «живых» цепей в конечном полимере можно оценить снизу величиной $\varphi^m(0)$ (выражение (4.33), вычисленной в начальный момент времени). Однако $\varphi^m(0)$ является оценкой снизу и расходится с истинным значением φ , определённым по выражению (4.31) в конечный момент времени, тем сильнее, чем ниже сама величина $\varphi^m(0)$, так как в данном случае доля «живых» цепей в процессе полимеризации растёт больше, чем при изначально высокой «живости». Для увеличения точности оценки величины φ введём в выражение для $\varphi^m(0)$ коэффициент α , значение которого ($\alpha=1.65$) найдём из аппроксимации данных, полученных прямым численным расчётом по выражению (4.31) (рисунок 4.2 б):

$$\phi^{est} = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{fk_{in}k_t[I_2]_0}{(\alpha k_{ad,macro}[N]_0)^2}}} = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{fk_{in}k_t[I_2]_0}{(1.65k_{ad,macro}[N]_0)^2}}} \quad (4.34)$$

4.3 Влияние условий полимеризации в присутствии нитронов на основные характеристики получаемого полимера

4.3.1 Скорость иницирования

На кинетику протекания полимеризации в присутствии нитронов оказывают влияние многочисленные факторы. Одним из основных факторов является скорость иницирования, так как она определяет стационарную концентрацию радикалов растущих полимерных цепей.

Низкая скорость иницирования приводит к низкой стационарной концентрации радикалов роста $P\cdot$, медленной конверсии мономера и, как следствие, длительному времени полимеризации. В тоже время, в виду низкой концентрации радикалов $P\cdot$, скорость образования «мертвых» цепей существенно ниже скорости образования макроалкоксиаминов, что наблюдается в значении доли «живых» цепей близком к 1 (рисунок 4.3).

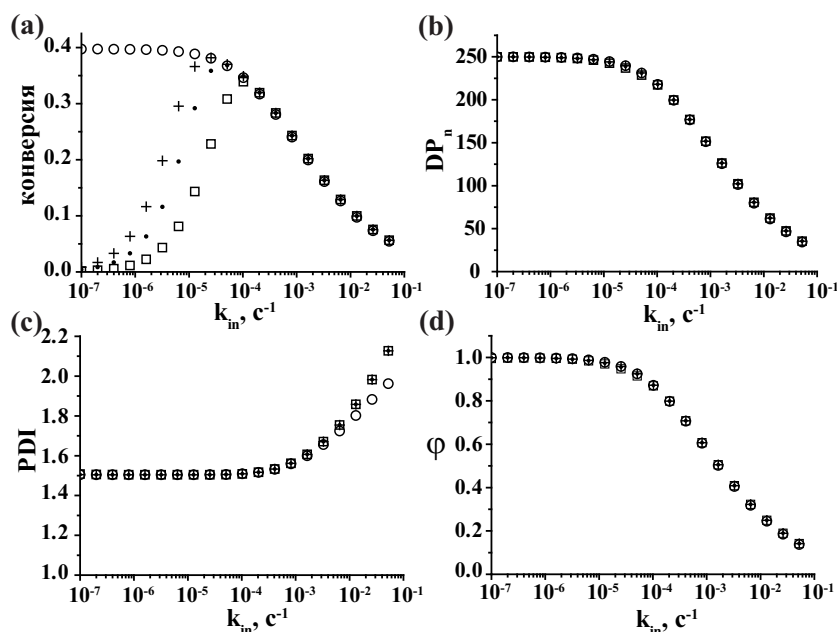


Рисунок 4.3 – Влияние константы скорости иницирования k_{in} на а) конверсию мономера, б) DP_n , в) PDI и д) долю «живых» цепей при времени полимеризации: \square – 10 ч; \cdot – 30 ч; $+$ – 60 ч; \circ – $5/k_{in} \text{ c}$. $k_c=10^8 \text{ M}^1 \text{ c}^{-1}$, $k_t=10^8 \text{ M}^1 \text{ c}^{-1}$, $k_p=660 \text{ M}^1 \text{ c}^{-1}$, $[N]/[I_2]/[M]=2/1/500$, $C_{sc}=1$

Увеличение константы k_{in} до определённого значения (зависит от условий полимеризации: концентрации нитрона $[N]$, константы скорости $k_{ad.macro}$ и пр.) не влияет на характеристики конечного полимера, но ускоряет сам процесс полимеризации. Однако дальнейшее увеличение k_{in} приводит к тому, что концентрация радикалов роста P^{\cdot} становится достаточно большой для эффективного протекания реакции их рекомбинации между собой, и, как следствие, увеличению доли «мёртвых» цепей. Появление нового канала гибели радикалов роста P^{\cdot} , приводит к уменьшению их времени их жизни. При уменьшении времени жизни растущая полимерная цепь успевает присоединить меньшее количество мономерных звеньев, что наблюдается в уменьшении степени полимеризации DP_n . А так как концентрация инициатора не изменяется, также уменьшается максимально достигаемая конверсия мономера. Кроме того, сильное изменение концентрации радикалов P в течение времени полимеризации приводит к тому, что полимерные цепи растут в разных условиях. Это подтверждается уширением молекулярно массового распределения.

Изменение начальной концентрации инициатора полимеризации $[I_2]_0$ при фиксированном значении k_{in} и отношения $[I_2]_0/[N]_0$ не оказывает сильного влияния на полидисперсность конечного полимера (PDI, рисунок 4.4с) и максимальный уровень конверсии мономера (рисунок 4.4а). Так как при увеличении концентрации инициатора также возрастает концентрация нитрона $[N]_0$, согласно выражению (4.21) наблюдается уменьшение степени полимеризации DP_n (рисунок 4.4b). Согласно выражению (4.34), увеличение концентрации инициатора при условии $[I_2]_0/[N]_0 = \text{const}$ приводит к увеличению доли «живых» цепей (рисунок 4.4d), так как отношение $[I_2]_0/[N]_0^2$ уменьшается.

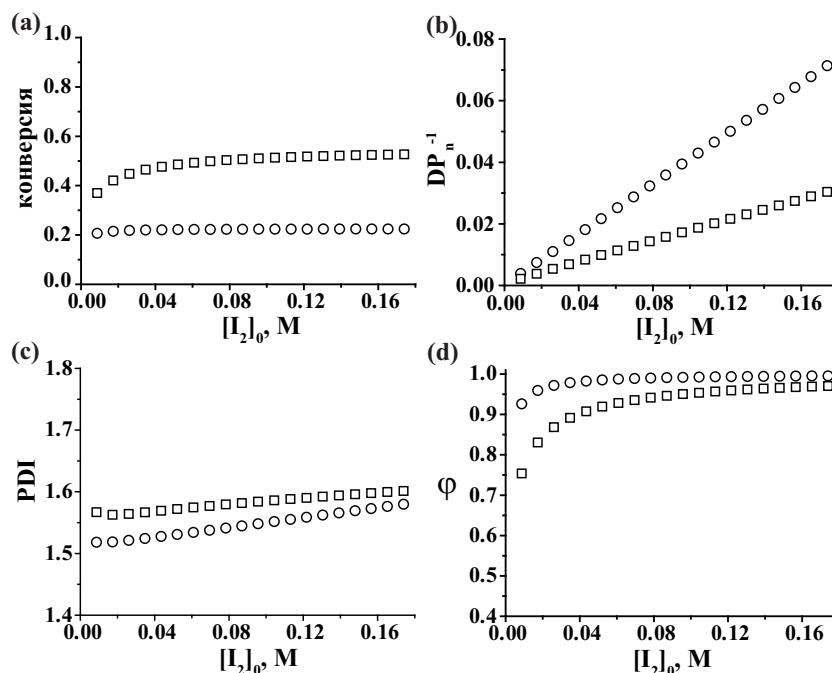


Рисунок 4.4 – Влияние концентрации инициатора $[I_2]_0$ при условии $[I_2]_0/[N]_0 = const$ на (a) конверсию мономера, (b) DP_n^{-1} , (c) PDI и (d) долю «живых» цепей при времени полимеризации 24ч; $k_c = 10^8 M^{-1}c^{-1}$, $k_t = 10^8 M^{-1}c^{-1}$, $k_p = 660 M^{-1}c^{-1}$, $k_{in} = 10^{-4} c^{-1}$, $C_{sc} = 2$; \square – $[N]_0/[I_2]_0 = 1$; \circ – $[N]_0/[I_2]_0 = 2$

4.3.2 Скорость захвата спина

Другим немаловажным фактором, оказывающим влияние на кинетику полимеризации в присутствии нитронов, является скорость реакции захвата спина (рис 4.1). Скорость реакции захвата спина определяется произведением константы скорости присоединения макрорадикала полимерной цепи к нитрону на концентрацию нитрона $W_{sc} = k_{ad,macro}[N]$ и изменяется в течение полимеризации вследствие расходования нитрона. То, какая часть начальной концентрации нитрона прореагирует в течение процесса полимеризации, зависит от начального соотношения $[N]_0/[I_2]_0$. Рассмотрим, как влияет изменение концентрации нитрона на кинетику процесса ESCP при условии $W_{sc}(0) = const$ (рисунок 4.5). При соотношении $[N]_0/[I_2]_0 < 1$ нитрон полностью расходуется ещё до того момента, как полностью израсходуется инициатор. Это приводит к тому, что скорость захвата спина достаточно W_{sc} быстро падает до нуля, и часть времени полимеризации протекает по механизму обычной радикальной полимеризации с образованием «мёртвых» цепей. Это приводит к

уменьшению значению φ со временем полимеризации. При избытке концентрации нитрона относительно концентрации инициатора, величина W_{sc} слабо меняется в течение процесса полимеризации, это приводит к слабой зависимости характеристик полимера от времени.

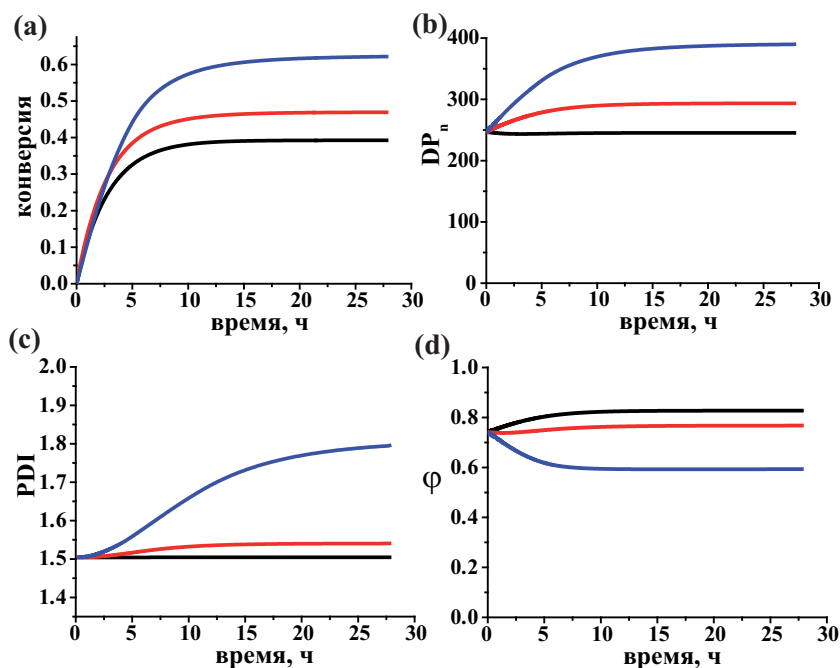


Рисунок 4.5 – Влияние концентрации нитрона $[N]_0$ при условии $k_{ad,macro}[N]_0=const$ на (a) конверсию мономера, (b) DP_n , (c) PDI и (d) долю «живых» цепей; $k_c=10^8 M^{-1}c^{-1}$, $k_t=10^8 M^{-1}c^{-1}$, $k_p=660 M^{-1}c^{-1}$, $k_{in}=10^{-4} c^{-1}$, $[I_2]_0/[M]_0=1/500$; синий – $[N]_0/[I_2]_0=0.5$, $k_{ad,macro}=3k_p$; красный – $[N]_0/[I_2]_0=1$, $k_{ad,macro}=1.5k_p$; чёрный – $[N]_0/[I_2]_0=3$, $k_{ad,macro}=0.5k_p$

На рисунке 4.6 представлена зависимость характеристик полимера при изменении константы $k_{ad,macro}$ при постоянном значении начальной концентрации нитрона. Увеличение скорости захвата спина приводит к уменьшению времени жизни радикалов роста полимерных цепей, что в свою очередь ведёт к уменьшению молекулярной массы полимера и, как следствие, к уменьшению уровня максимальной конверсии мономера. С другой стороны, чем выше скорость захвата спина, тем выше доля «живых» цепей в конечном полимере (выражение (4.34)).

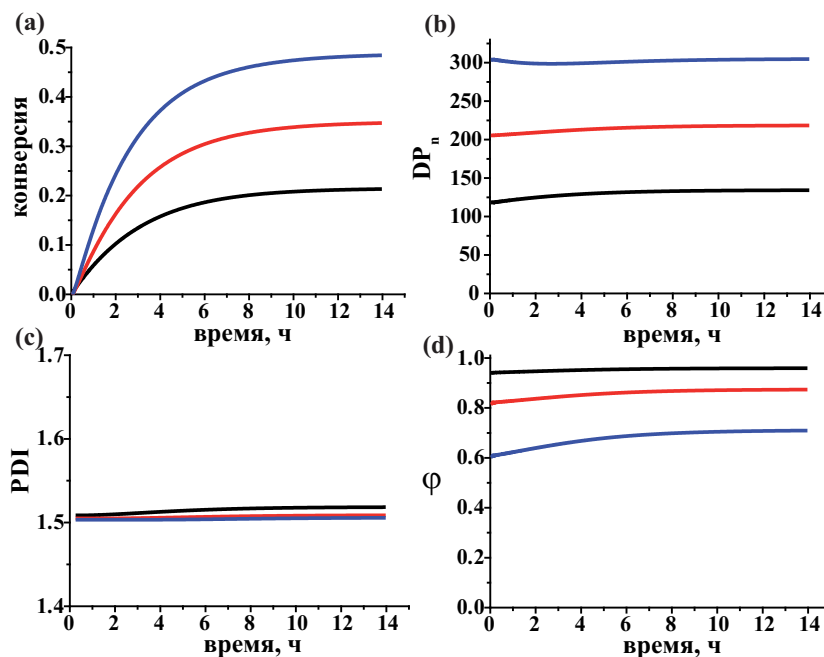


Рисунок 4.6 – Влияние значения $k_{ad,macro}$ на (a) конверсию мономера, (b) DP_n , (c) PDI и (d) долю «живых» цепей; $k_c=10^8 M^{-1}c^{-1}$, $k_t=10^8 M^{-1}c^{-1}$, $k_p=660 M^{-1}c^{-1}$, $k_{in}=10^{-4} c^{-1}$, $[I_2]_0/[M]_0=1/500$; синий – $k_{ad,macro}=0,5k_p$; красный – $k_{ad,macro}=k_p$; чёрный – $k_{ad,macro}=2k_p$

4.4 Подбор оптимальных параметров полимеризации в присутствии нитронов

Как было показано выше, увеличение скорости захвата спина $W_{SC} = k_{ad,macro}[N]$ приводит к увеличению доли «живых» цепей ϕ , но и к уменьшению степени полимеризации DP_n и максимально достижимой конверсии мономера. Таким образом, всегда необходимо искать оптимум между величинами ϕ , DP_n и конверсией мономера. Для упрощения подбора оптимальных условий полимеризации методом ESCP можно использовать подход аналогичный методу диаграмм Фишера, разработанный в рамках ПКНР.

Рассмотрим случай эффективного захвата радикала роста P' нитроном N , это соответствует высокой доле «живых» цепей в конечном полимере, так как именно полимерные цепи в форме макроалкоксиамина являются желаемым продуктом ESCP.

В этом случае в выражении (4.21) можно пренебречь первым членом, который отвечает за квадратичный обрыв радикалов Р. Оценим величину DP_n следующим образом:

$$DP_n^{-1} = C_{sc} \frac{[N]_0}{[M]_0}.$$

Выразив начальную $[N]_0$ через DP_n , получим:

$$[N]_0 = \frac{1}{C_{sc}} \frac{[M]_0}{DP_n} \quad (4.35).$$

Максимальная конверсия мономера при полимеризации определяется следующим выражением:

$$conv = \frac{[M]_0 - [M]_\infty}{[M]_0} = 1 - e^{-\int_0^\infty k_p [P^\bullet] dt}$$

Оценим величину показателя экспоненты:

$$\int_0^\infty k_p [P^\bullet] dt \approx k_p [P^\bullet]_{cm}(0) t_{eff} \stackrel{(4.19)}{=} \frac{fk_{in}k_p}{k_{ad,macro}} \frac{[I_2]_0}{[N]_0} t_{eff}$$

Так как время полимеризации методом ESCP определяется временем расходования инициатора, то естественно в качестве t_{eff} в первом приближении использовать величину $1/k_{in}$, определяющую время жизни инициатора. Таким образом, для величины максимального уровня конверсии мономера получим следующие выражение:

$$conv = 1 - \exp\left(-\frac{1}{C_{sc}} \frac{f[I]_0}{[N]_0}\right) \quad (4.36)$$

Однако, как видно на рисунке 4.7 данное приближение не достаточно точно описывает величину максимального уровня конверсии, рассчитанную прямым численным решением кинетической схемы процесса ESCP (выр. (4.8)-(4.14)). Добавление в t_{eff} поправки, зависящей от начальных концентраций

нитрона и инициатора $t_{eff} = \frac{1}{k_{in}} \left(1 + \frac{2}{3} \frac{f[I_2]_0}{[N]}\right)$ (выражение (4.37)) позволяет

добиться хорошего согласия величины максимального уровня конверсии, рассчитанного прямым численным решением кинетической схемы ESCP, и оцененной по выражению (4.37).

$$conv = 1 - \exp\left(-\frac{1}{C_{SC}} \frac{f[I]_0}{[N]_0} \left(1 + \frac{2}{3} \frac{f[I]_0}{[N]_0}\right)\right) \quad (4.37)$$

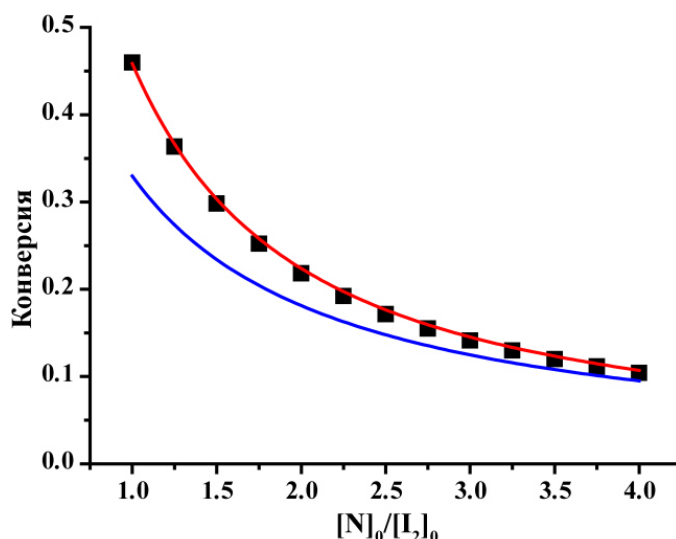


Рисунок 4.7 – Величина максимального уровня конверсии мономера: ■ - прямой численный расчёт кинетической схемы ESCP с параметрами $k_t=k_c=10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_p=660 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{in}=5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $C_{SC}=2$, $[I_2]_0/[M]_0=1/500$; синяя линия – рассчитанная по выражению (4.36), красная линия – рассчитанная по выражению (4.37).

Пусть конечный полимерный продукт должен обладать следующими характеристиками:

$conv > conv^*$ и $\varphi > \varphi^*$. Тогда из выражений (4.37) и (4.34) в сочетании с (4.35) получим следующие неравенства:

$$\frac{[I_2]_0}{[M]_0} > \frac{4}{3C_{SC}DP_n} \left(-1 + \sqrt{1 - \frac{8}{3}C_{SC} \ln(1 - conv^*)}\right) \quad (4.38)$$

$$\frac{[I_2]_0}{[M]_0} < \frac{11k_p^2}{fk_{in}k_t} \frac{(1 - \varphi^*)}{\varphi^{*2}} \frac{[M]_0}{DP_n^2} \quad (4.39).$$

Выражения (4.38) и (4.39), построенные в координатах DP_n и $\frac{[I_2]_0}{[M]_0}$, определяют область оптимальных условий полимеризации методом ESCP (рисунок 4.8). Выбор оптимальных условий осуществляется по следующему алгоритму: величина DP_n фиксируется желаемой молекулярной массой полимера, начальная концентрация инициатора $[I_2]_0$ определяется исходя из выражений (4.38) и (4.39), а начальная концентрации нитрона $[N]_0$ - из выражения (4.35).

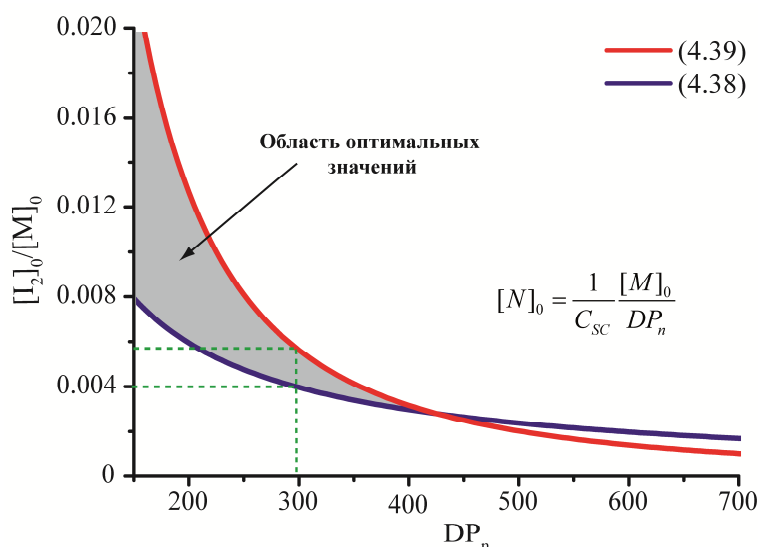


Рисунок 4.8 – Диаграмма оптимальных условий процесса ESCP для полимеризации стирола в массе ($[M]_0=8.7M$) иницируемая перекисью бензоила при $80^\circ C$ ($k_{in}=8 \cdot 10^{-5} c^{-1}$, $k_p=660 M^{-1}c^{-1}$, $k_t=10^8 M^{-1}c^{-1}$), $conv^* = 0.6$, $\phi^* = 0.93$, $C_{sc}=2$

4.5 Влияние побочных реакций на характеристики полимера ESCP

Как известно, протекание побочных реакций в радикальной полимеризации даже на низком уровне может приводить к заметному ухудшению свойств получаемого продукта. Одной из побочных реакций в методе ESCP является реакция гомолиза макроалкоксиамина. При увеличении константы скорости гомолиза макроалкоксиамина увеличивается время жизни радикал роста полимерной цепи $P\cdot$. Чем больше время жизни радикала $P\cdot$, тем с большим количеством мономерных звеньев он успевает прореагировать. Это приводит к увеличению конверсии мономера, а также средней степени

полимеризации DP_n . (рисунок 4.9а, б) Однако, в случае избытка нитрона относительно инициатора $[N]_0 > [I_2]_0$, даже после полного расходования инициатора в системе остаётся достаточное количество нитрона для эффективного захвата радикала растущей полимерной цепи, возникшей в реакции гомолиза макроалкоксиамина. Это приводит к тому, что из 1 молекулы макроалкоксиамина образуется 2 молекулы макронитроксильного радикала, вследствие этого наблюдается в снижение доли «живых» цепей в конечном полимере.

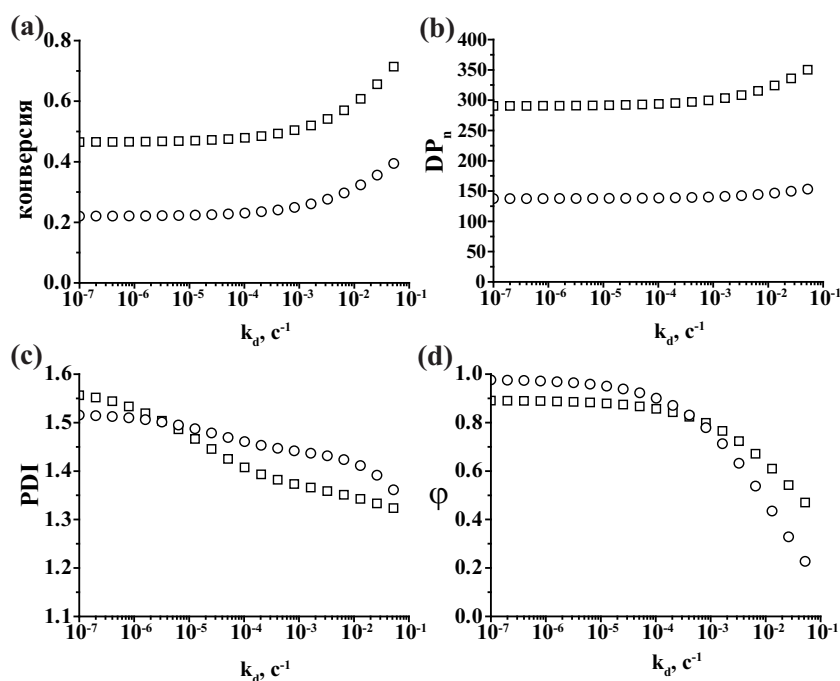


Рисунок 4.9 – Влияние константы скорости гомолиза макроалкоксиамина k_d на (а) конверсию мономера, (б) DP_n , (с) PDI и (д) долю «живых» цепей при концентрации нитрона: \square – $[N]_0 = 17$ mM; \circ – $[N]_0 = 34$ mM. $k_c = 10^8$ $M^{-1}s^{-1}$, $k_t = 10^8$ $M^{-1}s^{-1}$, $k_p = 660$ $M^{-1}s^{-1}$, $[I_2]_0 = 17$ mM, $C_{sc} = 2$, $k_{in} = 5 \cdot 10^{-5}$ s^{-1} время полимеризации $50/k_{in}$

Кроме того, наряду с рекомбинацией макронитроксильного радикала с радикалом роста полимерной цепи, возможна реакция их диспропорционирования с константой скорости k_{cd} (рисунок 4.1). На рисунке 4.10 представлено влияние величины константы k_{cd} на характеристики конечного полимера. При низком значении k_{cd} по сравнению с k_c реакция диспропорционирования {4.9} оказывает слабое влияние на характеристики получаемого в процессе ESCP полимера. При увеличении константы k_{cd}

увеличивается доля продуктов реакции диспропорционирования. Это приводит к уменьшению доли «живых» цепей в конечном полимере. Кроме того, так как масса продуктов реакции диспропорционирования в среднем в 2 раза меньше массы макроалкоксиамина, то наблюдается уменьшение среднего значения DP_n , а также увеличение индекса полидисперсности PDI.

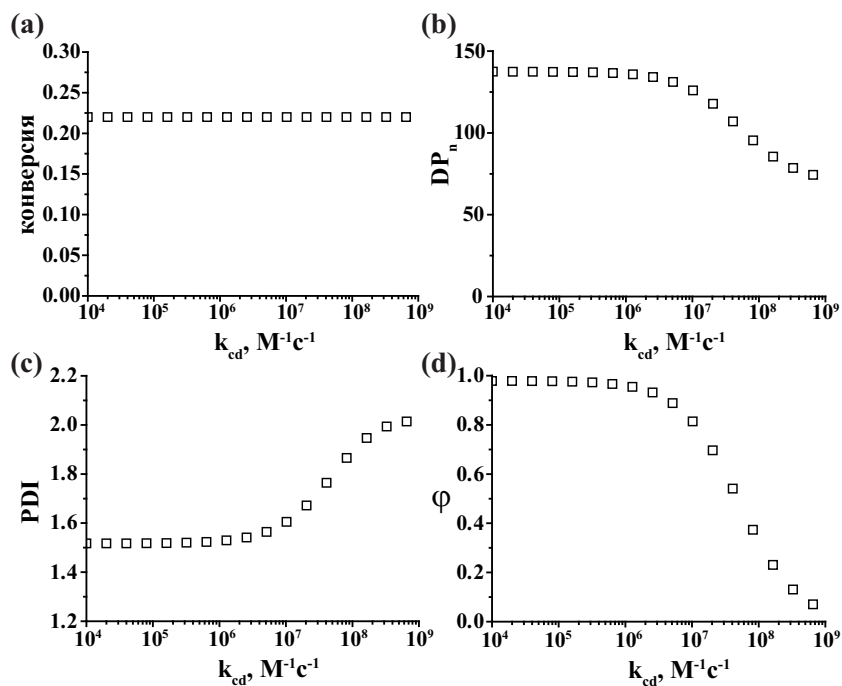


Рисунок 4.10 – Влияние константы скорости k_{cd} на (a) конверсию мономера, (b) DP_n , (c) PDI и (d) долю «живых» цепей. $[N]_0=34$ мМ. $k_c=10^8 M^{-1}c^{-1}$, $k_t=10^8 M^{-1}c^{-1}$, $k_p=660 M^{-1}c^{-1}$, $[I_2]_0=17$ мМ, $C_{sc}=2$, $k_{in}=5 \cdot 10^{-5} c^{-1}$, время полимеризации $5/k_{in}$

Заключение

В результате теоретического изучения кинетической схемы идеальной полимеризации ESCP была введена поправка в основное уравнение ((1.17) → (4.21)). Также были получены математические выражения, позволяющие численно рассчитывать основные характеристики (\bar{M}_n , PDI, ϕ) полимера, получающегося в процессе ESCP. Кроме того, были получены аналитические выражения для оценки оптимальных условий полимеризации в присутствии нитронов. Было показано, что высокая скорость инициирования полимеризации приводит к ускорению процесса, однако конечный полимер характеризуется меньшей долей «живых» цепей по сравнению с медленным инициированием полимеризации. Высокая концентрация инициатора позволяет добиться более высокой конверсии мономера, однако для поддержания высокого значения доли «живых» цепей в конечном полимере необходимо увеличивать концентрацию нитрона в системе. Это приводит к уменьшению молекулярной массы получаемого полимера. Низкая скорость реакции захвата радикала растущей полимерной цепи нитроном позволяет достигать больших конверсий мономера, однако это сопровождается снижением доли «живых» цепей в конечном полимере и, как следствие, снижением его способности к реинициированию. Протекание побочных реакций приводит к отклонению молекулярной массы конечного полимера от ожидаемого значения, а так же уменьшению доли «живых» цепей в нём.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В результате проведённых квантовохимических расчётов показано, что основным фактором, определяющим замедление реакции гомолиза при протонировании нитроксильного фрагмента алкоксиамина, является дестабилизация образующегося в процессе гомолиза нитроксильного радикала. Обнаружена линейная корреляция между изменениями в энергии стабилизации радикалов (ΔRSE) и константы СТВ на атоме азота (Δa_N) в нитроксильных радикалах при протонировании. Изменения константы СТВ на атоме азота в нитроксильном радикале при протонировании могут быть использованы как индикатор для отбора наиболее перспективных рН-переключаемых алкоксиаминов с наибольшим изменением k_d .
2. Квантовохимические исследования показали, что реакция внутримолекулярного переноса атома водорода протекает через двустадийный процесс с образованием 5-членного кольца в переходном состоянии. Геометрия кольца в переходном состоянии не зависит от структуры алкоксиамина. Главным фактором, определяющим вклад реакции переноса атома водорода, является величина разницы энергетических барьеров двух конкурирующих реакций: переноса атома водорода и гомолиза C–ON связи алкоксиамина.
3. Исследована кинетика реакций гомолиза и H-переноса для серии новых алкоксиаминов на основе стерически-затрудненных имидазолиновых нитроксильных радикалов. Показана применимость исследованных нитроксильных радикалов в качестве контролирующих агентов полимеризации метилметакрилата и стирола.
4. Проведён расчёт и анализ кинетики полимеризации с захватом спина и характеристик получаемого полимера с использованием метода моментов молекулярно-массового распределения. Показано, что основное влияние на

кинетику полимеризации и характеристики получаемого полимера оказывает скорость инициирования и протекание побочной реакции переноса атома водорода. Полученные аналитические выражения позволяют оценить долю «живых» цепей в конечном полимере и максимальный уровень конверсии мономера до проведения полимеризации. Предложен подход к определению оптимальных условий полимеризации в присутствии нитронов.

БЛАГОДАРНОСТИ

В заключении автор работы выражает огромную благодарность научному руководителю Багрянской Елене Григорьевне за постановку задачи и научное руководство, сотруднику лаборатории физических методов исследования НИОХ СО РАН к.х.н. Еделеваой Марии Владимировне за помощь в планировании экспериментов и интерпретации экспериментальных результатов; сотруднику лаборатории механизмов реакций ИХКиГ СО РАН к.ф.-м.н. Киселеву Виталию Георгиевичу и профессору университета г. Марсель Сири Дидье за помощь в проведении и интерпретации квантовохимических расчётов; сотрудникам лаборатории азотистых соединений НИОХ СО РАН к.х.н. Кириллюку Игорю Анатольевичу и к.х.н. Морозову Денису Александровичу за синтез нитроксильных радикалов и алкоксиаминов; профессору университета г. Марсель Марк Сильвану за полезные научные дискуссии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seidl, H. Peroxides as initiators for high-pressure polymerization / H. Seidl, G. Luft // *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*. – 1981. – Vol. 15, №. 1. – P. 1.
2. Pallay, J. Water-blown expandable polystyrene. Improvement of the compatibility of the water carrier with the polystyrene matrix by in situ grafting. Part I. Mechanism of free radical grafting / J. Pallay, H. Berghmans // *Cellular polymers*. – 2002. – Vol. 21, №. 1. – P. 1.
3. Ghosh, P. Effect of pyridine on the kinetics of polymerization of methyl methacrylate initiated by benzoyl peroxide and azobisisobutyronitrile at 60° C / P. Ghosh, G. Mukhopadhyay // *Journal of polymer science: Polymer chemistry edition*. – 1980. – Vol. 18, №. 1. – P. 283.
4. Okay, O. Macroporous copolymer networks / O. Okay // *Progress in polymer science*. – 2000. – Vol. 25, №. 6. – P. 711.
5. Novel Copolymers of Styrene. 4. Halophenoxy Ring-Substituted 2-Cyano-3-phenyl-2-propenamides / G. B. Kharas, N. J. Kuffel, T. Speltz et al. // *Journal of Macromolecular Science, Part A*. – 2015. – Vol. 52, №. 1. – P. 10.
6. Prucker, O. Synthesis of poly (styrene) monolayers attached to high surface area silica gels through self-assembled monolayers of azo initiators / O. Prucker, J. Rühle // *Macromolecules*. – 1998. – Vol. 31, №. 3. – P. 592.
7. Catel, Y. Monomers for adhesive polymers. XV. Synthesis, photopolymerization, and adhesive properties of polymerizable β -ketophosphonic acids / Y. Catel, T. Bock, N. Moszner // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2014. – Vol. 52, №. 24. – P. 3550.
8. Hageman, H.J. Photoinitiators for free radical polymerization / H. J. Hageman // *Progress in organic coatings*. – 1985. – Vol. 13, №. 2. – P. 123.

9. Cramer, N.B. Photopolymerizations of thiol-ene polymers without photoinitiators / N.B. Cramer, J.P. Scott, C.N. Bowman // *Macromolecules*. – 2002. – Vol. 35, №. 14. – P. 5361.
10. The mechanism of the self-initiated thermal polymerization of styrene. Theoretical solution of a classic problem / K.S. Khuong, W.H. Jones, W.A. Pryor et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – Vol. 127, №. 4. – P. 1265.
11. Computational Evidence for Self-Initiation in Spontaneous High-Temperature Polymerization of Methyl Methacrylate / S. Srinivasan, M.W. Lee, M.C. Grady et al. // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – Vol. 115, №. 6. – P. 1125.
12. Семчиков, Ю.Д. Высокомолекулярные соединения: учеб. для ВУЗов / Под ред. Ю.Д. Семчикова - М.: Издательский центр “Академия”, 2003. - 368 с.
13. Szwarc, M. Living polymers / M. Szwarc // *Nature* – 1956 – Vol. 178 – P. 1168.
14. Otsu, T. A model for living radical polymerization / T. Otsu, M. Yoshida, T. Tazaki // *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*. – 1982. – Vol. 3, №. 2. – P. 133.
15. Patent 4,581,429 US. Polymerization process and polymers produced thereby / D.H. Solomon, E. Rizzardo, P. Cacioli – 1986, –102, –28p.
16. Wang, J.S. Controlled "living" radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes / J. S. Wang, K. Matyjaszewski // *Journal of the American Chemical Society*. – 1995. – Vol. 117, №. 20. – P. 5614.
17. Matyjaszewski, K. Atom transfer radical polymerization / K. Matyjaszewski, J. Xia // *Chemical Reviews*. – 2001. – Vol. 101, №. 9. – P. 2921.
18. Matyjaszewski, K. Nanostructured functional materials prepared by atom transfer radical polymerization / K. Matyjaszewski, N.V. Tsarevsky // *Nature chemistry*. – 2009. – Vol. 1, №. 4. – P. 276.

19. Matyjaszewski, K. Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives / K. Matyjaszewski // *Macromolecules*. – 2012. – Vol. 45, №. 10. – P. 4015.
20. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process / J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole et al. // *Macromolecules*. – 1998. – Vol. 31, №. 16. – P. 5559.
21. Moad, G. Thang Living radical polymerization by the RAFT process / G. Moad, E. Rizzardo, S.H.Thang // *Australian journal of chemistry*. – 2005. – Vol. 58, №. 6. – P. 379.
22. Water-soluble polymers. 81. Direct synthesis of hydrophilic styrenic-based homopolymers and block copolymers in aqueous solution via RAFT / Mitsukami, Y., M.S. Donovan, A.B. Lowe et al. // *Macromolecules*. – 2001. – Vol. 34, №. 7. – P. 2248.
23. Gao, H. Synthesis of functional polymers with controlled architecture by CRP of monomers in the presence of cross-linkers: from stars to gels / H. Gao, K. Matyjaszewski // *Progress in Polymer Science*. – 2009. – Vol. 34, №. 4. – P. 317.
24. Daikh, B.E. The persistent radical effect: a prototype example of extreme, 105 to 1, product selectivity in a free-radical reaction involving persistent. cntdot. CoII [macrocycle] and alkyl free radicals / B.E. Daikh, R.G. Finke // *Journal of the American Chemical Society*. – 1992. – Vol. 114, №. 8. – P. 2938.
25. Fischer, H. Unusual selectivities of radical reactions by internal suppression of fast modes / H. Fischer // *Journal of the American Chemical Society*. – 1986. – Vol. 108, №. 14. – P. 3925.
26. Radical reaction kinetics during homolysis of N-alkoxyamines: verification of the persistent radical effect / T. Kothe, S. Marque, R. Martschke et al. // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. – 1998. – Vol. 7. – P. 1553.

27. Goto, A. Kinetics of living radical polymerization / A. Goto, T. Fukuda // *Progress in Polymer Science*. – 2004. – Vol. 29, №. 4. – P. 329.
28. Bachmann, W.E. Reduction by Magnesium+ Magnesium Halide. XIII. The Reaction between Epoxy Ketones and Grignard Reagents / W.E. Bachmann, F.Y. Wiselogle // *Journal of the American Chemical Society*. – 1934. – Vol. 56, №. 7. – P. 1559.
29. Nitroxide-mediated polymerization / J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay et al. // *Progress in Polymer Science*. – 2013. – Vol. 38, №. 1. – P. 63.
30. Fischer, H. The persistent radical effect: a principle for selective radical reactions and living radical polymerizations / H. Fischer // *Chemical Reviews*. – 2001. – Vol. 101, №. 12. – P. 3581.
31. Fischer, H. The persistent radical effect in controlled radical polymerizations / H. Fischer // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1999. – Vol. 37, №. 13. – P. 1885.
32. Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process / M. K. Georges, R. P. Veregin, P. M. Kazmaier et al. // *Macromolecules*. – 1993. – Vol. 26, №. 11. – P. 2987.
33. Initiating systems for nitroxide-mediated “living” free radical polymerizations: synthesis and evaluation / C.J. Hawker, G.G. Barclay, A. Orellana et al. // *Macromolecules*. – 1996. – Vol. 29, №. 16. – P. 5245.
34. Moad, G. The chemistry of radical polymerization. / G. Moad, D.H. Solomon – Elsevier, 2005 – 613p.
35. Nitroxide-mediated polymerization: the pivotal role of the k_d value of the initiating alkoxyamine and the importance of the experimental conditions / F. Chauvin, P. E. Dufils, D. Gigmes et al. // *Macromolecules*. – 2006. – Vol. 39, №. 16. – P. 5238.

36. Souaille, M. Kinetic conditions for living and controlled free radical polymerizations mediated by reversible combination of transient propagating and persistent radicals: The ideal mechanism / M. Souaille, H. Fischer // *Macromolecules*. – 2000. – Vol. 33, №. 20. – P. 7378.
37. Fischer, H. Criteria for livingness and control in nitroxide-mediated and related radical polymerizations / H. Fischer // *ACS symposium series*. – Washington, DC; American Chemical Society; 1999, 2003. – Vol. 854. – P. 10.
38. Beuermann, S. Rate coefficients of free-radical polymerization deduced from pulsed laser experiments / S. Beuermann, M. Buback // *Progress in Polymer Science*. – 2002. – Vol. 27, №. 2. – P. 191.
39. 2, 5-Dihydro-1H-imidazole-Based Nitroxides as Prospective Mediators in Living Radical Polymerization / D. Zubenko, I. Kirilyuk, G. Roshchupkina et al. // *Helvetica chimica acta*. – 2006. – Vol. 89, №. 10. – P. 2341.
40. Synthesis of poly (n-butyl acrylate)-b-poly (ϵ -caprolactone) through combination of SG1 nitroxide-mediated polymerization and Sn (Oct) 2-catalyzed ring-opening polymerization: study of sequential and one-step approaches from a dual initiator / N. Chagneux, T. Trimaille, M. Rollet // *Macromolecules*. – 2009. – Vol. 42, №. 24. – P. 9435.
41. Development of a universal alkoxyamine for “living” free radical polymerizations / D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – Vol. 121, №. 16. – P. 3904.
42. First effective nitroxide-mediated polymerization of methyl methacrylate / Y. Guillaneuf, D. Gigmes, S. R. Marque et al. // *Macromolecules*. – 2007. – Vol. 40, №. 9. – P. 3108.
43. Laser Flash Photolysis and CIDNP Studies of Steric Effects on Coupling Rate Constants of Imidazolidine Nitroxide with Carbon-Centered Radicals, Methyl

- Isobutyrate-2-yl and tert-Butyl Propionate-2-yl / D. Zubenko, Y. Tsentalovich, N. Lebedeva et al. // *The Journal of organic chemistry*. – 2006. – Vol. 71, №. 16. – P. 6044.
44. Alkoxyamine C–ON Bond Homolysis: Stereoelectronic Effects / E. Beaudoin, D. Bertin, D. Gigmes et al. // *European journal of organic chemistry*. – 2006. – Vol. 2006, №. 7. – P. 1755.
45. Polar, steric, and stabilization effects in alkoxyamines C-ON bond homolysis: A multiparameter analysis / D. Bertin, D. Gigmes, S.R. Marque et al. // *Macromolecules*. – 2005. – Vol. 38, №. 7. – P. 2638.
46. Marque, S. Influence of the nitroxide structure on the homolysis rate constant of alkoxyamines: A Taft-Ingold analysis / S. Marque // *The Journal of organic chemistry*. – 2003. – Vol. 68, №. 20. – P. 7582.
47. Linear free-energy relationships for the alkyl radical affinities of nitroxides: a theoretical study / J.L. Hodgson, C. Yeh Lin, M.L. Coote et al. // *Macromolecules*. – 2010. – Vol. 43, №. 8. – P. 3728.
48. pH-Sensitive C–ON Bond Homolysis of Alkoxyamines of Imidazoline Series with Multiple Ionizable Groups As an Approach for Control of Nitroxide Mediated Polymerization / M.V. Edeleva, I.A. Kirilyuk, I.F. Zhurko et al. // *The Journal of organic chemistry*. – 2011. – Vol. 76, №. 14. – P. 5558.
49. Proton-controlled nitroxide mediated radical polymerization of styrene / Y. Le Du, L. Binet, P. Hémerly et al. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2012. – Vol. 50, №. 14. – P. 2871.
50. Brémond, P. First proton triggered C–ON bond homolysis in alkoxyamines / P. Brémond, S.R.A. Marque // *Chemical Communications*. – 2011. – Vol. 47, №. 14. – P. 4291.
51. Chemically Triggered C–ON Bond Homolysis in Alkoxyamines. Part 2: DFT Investigation and Application of the pH Effect on NMP / E. Bagryanskaya, P.

Brémond, M. Edeleva et al. // *Macromolecular rapid communications*. – 2012. – Vol. 33, №. 2. – P. 152-157.

52. Factors influencing the CO-bond homolysis of trialkylhydroxylamines / S. Marque, C. Le Mercier, P. Tordo et al. // *Macromolecules*. – 2000. – Vol. 33, №. 12. – P. 4403.

53. Kinetic study of H-atom transfer in imidazoline-, imidazolidine-, and pyrrolidine-based alkoxyamines: Consequences for nitroxide-mediated polymerization / M.V. Edeleva, I.A. Kirilyuk, D.P. Zubenko et al. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2009. – Vol. 47, №. 23. – P. 6579.

54. Narrow polydispersity polystyrene by a free-radical polymerization process-rate enhancement / M.K. Georges, R.P. Veregin, P.M. Kazmaier et al. // *Macromolecules*. – 1994. – Vol. 27, №. 24. – P. 7228.

55. Souaille, M. Rate enhancement and retardation strategies in living free radical polymerizations mediated by nitroxides and other persistent species: a theoretical assessment / M. Souaille, H. Fischer // *Macromolecules*. – 2002. – Vol. 35, №. 1. – P. 248.

56. Controlled-growth free-radical polymerization of methacrylate esters: Reversible chain transfer versus reversible termination / G. Moad, A.G. Anderson, F. Ercole et al. // *ACS symposium series*. – AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1998. – Vol. 685, – P. 332.

57. Ananchenko, G.S. Decomposition of model alkoxyamines in simple and polymerizing systems. I. 2,2,6,6-tetramethylpiperidiny-N-oxyl-based compounds / G.S. Ananchenko, H. Fischer // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2001. – Vol. 39, №. 20. – P. 3604.

58. Decomposition of model alkoxyamines in simple and polymerizing systems. II. Diastereomeric N-(2-methylpropyl)-N-(1-diethyl-phosphono-2, 2-dimethyl-propyl)-aminoxyl-based compounds / G. S. Ananchenko, M. Souaille, H.

Fischer et al. // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2002. – Vol. 40, №. 19. – P. 3264.

59. Souaille, M. Living free radical polymerizations mediated by the reversible combination of transient propagating and persistent nitroxide radicals. The role of hydroxylamine and alkene formation / M. Souaille, H. Fischer // Macromolecules. – 2001. – Vol. 34, №. 9. – P. 2830.

60. Hydrogen-transfer reaction in nitroxide mediated polymerization of methyl methacrylate: 2, 2-Diphenyl-3-phenylimino-2, 3-dihydroindol-1-yloxy nitroxide (DPAIO) vs. TEMPO / M. Edeleva, S. R. Marque, D. Bertin et al. // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2008. – Vol. 46, №. 20. – P. 6828.

61. Experimental evidence for competitive N–O and O–C bond homolysis in gas-phase alkoxyamines / D.L. Marshall, G. Gryn'ova, M. L. Coote et al. // International Journal of Mass Spectrometry. – 2015. – Vol. 378. – P. 38.

62. Side reactions of nitroxide-mediated polymerization: N–O versus O–C cleavage of alkoxyamines / J.L. Hodgson, L.B. Roskop, M.S. Gordon et al. // The Journal of Physical Chemistry A. – 2010. – Vol. 114, №. 38. – P. 10458-.

63. H-transfer reaction during decomposition of N-(2-methylpropyl)-N-(1-diethylphosphono-2, 2-dimethylpropyl)-N-oxyl (SG1)-based alkoxyamines / M. Edeleva, S.R. Marque, K. Kabytaev et al. // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2013. – Vol. 51, №. 6. – P. 1323.

64. Charleux, B. Theoretical expression of the average activation-deactivation equilibrium constant in controlled/living free-radical copolymerization operating via reversible termination. Application to a strongly improved control in nitroxide-mediated polymerization of methyl methacrylate / B. Charleux, J. Nicolas, O. Guerret // Macromolecules. – 2005. – Vol. 38, №. 13. – P. 5485.

65. Nitroxide-Mediated Controlled/Living Radical Copolymerization of Methyl Methacrylate with a Low Amount of Styrene in Ionic Liquid / S. Brusseau, O. Boyron, C. Schikaneder et al. // *Macromolecules*. – 2010. – Vol. 44, №. 2. – P. 215.
66. Nicolas, J. A minimal amount of acrylonitrile turns the nitroxide-mediated polymerization of methyl methacrylate into an almost ideal controlled/living system / J. Nicolas, S. Brusseau, B. Charleux // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2010. – Vol. 48, №. 1. – P. 34.
67. Wienhöfer, I.C. Nitroxide-mediated copolymerization of MMA with styrene: sequence analysis of oligomers by using mass spectrometry / I.C. Wienhöfer, H. Luftmann, A. Studer // *Macromolecules*. – 2011. – Vol. 44, №. 8. – P. 2510.
68. Grishin, D.F. Nitrones as new regulating agents for polymer chain propagation / D.F. Grishin, L.L. Semenycheva, E.V. Kolyakina // *Polymer science. Series A, Chemistry, physics*. – 1999. – Vol. 41, №. 4. – P. 401.
69. Ability of nitrones of various structures to control the radical polymerization of styrene mediated by in situ formed nitroxides / V. Sciannamea, C. Guerrero-Sanchez, U.S. Schubert et al. // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46, №. 23. – P. 9632.
70. Grishin, D.F. Controlled Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of C-Phenyl-N-tert-Butylnitron and Commercial Radical Initiators / D.F. Grishin, L.L. Semenycheva, E.V. Kolyakina // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2001. – Vol. 74, №. 3. – P. 494.
71. Emulsion polymerization of styrene in the presence of C-phenyl-N-tert-butyl nitron / D.F. Grishin, M.A. Lazarev, L.L. Semenycheva et al. // *Russian journal of applied chemistry*. – 2005. – Vol. 78, №. 5. – P. 815.
72. Sciannamea, V. In-situ nitroxide-mediated radical polymerization (NMP) processes: their understanding and optimization / V. Sciannamea, R. Jérôme, C. Detrembleur // *Chemical Reviews*. – 2008. – Vol. 108, №. 3. – P. 1104.

73. Pseudoliving free-radical polymerization mediated by macromolecular nitroxides based on nitrones / M.Y. Zaremski, A.P. Orlova, E.S. Garina et al. // *Polymer science. Series A, Chemistry, physics.* – 2003. – Vol. 45, №. 6. – P. 502.
74. Relevance of a prereaction for the in situ NMP of styrene using the C-Phenyl-N-tert-butyl nitrone/2, 2'-azobis (isobutyronitrile) pair / V. Sciannamea, J.M. Catala, R. Jerome et al. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.* – 2009. – Vol. 47, №. 4. – P. 1085.
75. Wong, E.H.H. Enhanced spin capturing polymerization: an efficient and versatile protocol for controlling molecular weight distributions / E.H.H. Wong, T. Junkers, C. Barner-Kowollik // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.* – 2008. – Vol. 46, №. 21. – P. 7273.
76. Formation efficiency of ABA blockcopolymers via enhanced spin capturing polymerization (ESCP): Locating the alkoxyamine function / T. Junkers, E.H. Wong, M.H. Stenzel et al. // *Macromolecules.* – 2009. – Vol. 42, №. 14. – P. 5027.
77. Wong, E.H.H. Nitrones in synthetic polymer chemistry / E.H.H. Wong, T. Junkers, C. Barner-Kowollik // *Polymer Chemistry.* – 2011. – Vol. 2, №. 5. – P. 1008.
78. Formation of triblock copolymers via a tandem enhanced spin capturing—nitroxide-mediated polymerization reaction sequence / T. Junkers, L. Zang, E.H. Wong et al. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.* – 2011. – Vol. 49, №. 22. – P. 4841.
79. Bon, S.A.F. Nitroxide-mediated living radical polymerization: Determination of the rate coefficient for alkoxyamine CO bond homolysis by quantitative ESR / S.A.F. Bon, G. Chambard, A.L. German // *Macromolecules.* – 1999. – Vol. 32, №. 25. – P. 8269.
80. Li, L. Quantitative ^1H NMR Method for the Determination of Alkoxyamine Dissociation Rate Constants in Stable Free Radical Polymerization. Application to

Styrene Dimer Alkoxyamines / L. Li, G.K. Hamer, M.K. Georges // *Macromolecules*. – 2006. – Vol. 39, №. 26. – P. 9201.

81. ^{31}P NMR measurement of the homolysis rate constant of the C-ON bond of beta-phosphorylated alkoxyamines / D. Bertin, D. Gigmes, S. Marque et al. // *e-Polym.* – 2003 – Vol. 3. – P. 16.

82. Gel permeation chromatographic determination of activation rate constants in nitroxide-controlled free radical polymerization, 1. Direct analysis by peak resolution / A. Goto, T. Terauchi, T. Fukuda et al. // *Macromolecular rapid communications*. – 1997. – Vol. 18, №. 8. – P. 673.

83. Synthesis of Bulky Nitroxides, Characterization, and Their Application in Controlled Radical Polymerization / Y. Jing, A. Mardyukov, K. Bergander et al. // *Macromolecules*. – 2014. – Vol. 47, №. 11. – P. 3595.

84. Intramolecular Hydrogen Bond in Alkoxyamines. Influence on the C–ON Bond Homolysis / P. Brémond, T. Butscher, V. Roubaud et al. // *The Journal of organic chemistry*. – 2013. – Vol. 78, №. 20. – P. 10524.

85. Effect of the Carboxylate Salt on the C-ON Bond Homolysis of SG1-Based Alkoxyamines / D. Bertin, D. Gigmes, S. R. Marque et al. // *ChemPhysChem*. – 2008. – Vol. 9, №. 2. – P. 272.

86. Kaim, A. Deactivation reactions in the modeled 2, 2, 6, 6-tetramethyl-1-piperidinyloxy-mediated free-radical polymerization of styrene: A comparative study with the 2, 2, 6, 6-tetramethyl-1-piperidinyloxy/acrylonitrile system / A. Kaim // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2007. – Vol. 45, №. 2. – P. 232.

87. Universal (switchable) RAFT agents / M. Benaglia, J. Chiefari, Y.K. Chong et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 131, №. 20. – P. 6914.

88. Polystyrene-block-poly (vinyl acetate) through the Use of a Switchable RAFT Agent / M. Benaglia, M. Chen, Y. K. Chong et al. // *Macromolecules*. – 2009. – Vol. 42, №. 24. – P. 9384.
89. Simple and efficient synthesis of various alkoxyamines for stable free radical polymerization / K. Matyjaszewski, B.E. Woodworth, X. Zhang et al. // *Macromolecules*. – 1998. – Vol. 31, №. 17. – P. 5955.
90. Zhao, Y. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals / Y. Zhao, D.G. Truhlar // *Theoretical Chemistry Accounts*. – 2008. – Vol. 120, №. 1-3. – P. 215.
91. Tomasi, J. Quantum mechanical continuum solvation models / J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi // *Chemical reviews*. – 2005. – Vol. 105, №. 8. – P. 2999.
92. Bond dissociation energies and radical stabilization energies associated with substituted methyl radicals / D.J. Henry, C.J. Parkinson, P.M. Mayer et al. // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2001. – Vol. 105, №. 27. – P. 6750.
93. Li, N.C. Deuterium isotope effects on dissociation constants and formation constants / N.C. Li, P. Tang, R. Mathur // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1961. – Vol. 65, №. 6. – P. 1074.
94. Franzen, V. Beziehungen Zwischen Konstitution und Katalytischer Aktivität von Thiolaminen Bei der Katalyse der Intramolekularen Cannizzaro-Reaktion / V. Franzen // *Chemische Berichte*. – 1957. – Vol. 90, №. 4. – P. 623.
95. Bertin, D. Marque Trialkylhydroxylamines (alkoxyamines) in radical chemistry: Preparation, stability and applications / D. Bertin, D. Gigmes, S.R.A. Marque // *Recent Res. Devel. Org. Chem*. – 2006. – Vol. 10. – P. 63.

96. Bagryanskaya, E.G. Scavenging of Organic C-Centered Radicals by Nitroxides / E.G. Bagryanskaya, S.R.A. Marque // *Chemical reviews*. – 2014. – Vol. 114, №. 9. – P. 5011.
97. NBO 5.0 / E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed et al. // *Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison*, – WI, 2001; – Режим доступа: <http://www.chem.wisc.edu/~nbo5>.
98. A comparison of methods for measuring relative radical stabilities of carbon-centred radicals / M.L. Coote, C.Y. Lin, A.L. Beckwith et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 12, №. 33. – P. 9597.
99. Poutsma, M.L. The radical stabilization energy of a substituted carbon-centered free radical depends on both the functionality of the substituent and the ordinality of the radical / M. L. Poutsma // *The Journal of organic chemistry*. – 2010. – Vol. 76, №. 1. – P. 270.
100. Nitroxides with two pK values—useful spin probes for pH monitoring within a broad range / I.A. Kirilyuk, A.A. Bobko, V.V. Khramtsov et al. // *Organic & biomolecular chemistry*. – 2005. – Vol. 3, №. 7. – P. 1269.
101. Kinetic subtleties of nitroxide mediated polymerization / D. Bertin, D. Gigmes, S.R. Marque et al. // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – Vol. 40, №. 5. – P. 2189.
102. Skodje, R.T. Parabolic tunneling calculations / R.T. Skodje, D.G. Truhlar // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1981. – Vol. 85, №. 6. – P. 624.
103. Smith, M.B. *March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure* / M.B. Smith, J. March – John Wiley & Sons, 2007 –2354p.
104. Gilli, G. *The nature of the hydrogen bond: outline of a comprehensive hydrogen bond theory* / G. Gilli, P. Gilli – Oxford University Press, 2009 –315p.
105. Gryn'ova, G. New insights into the mechanism of amine/nitroxide cycling during the hindered amine light stabilizer inhibited oxidative degradation of polymers

/ G. Gryn'ova, K.U. Ingold, M.L. Coote // Journal of the American Chemical Society. – 2012. – Vol. 134, №. 31. – P. 12979.

106. Imidazoline-N-oxyl: A DFT Study of Its Protonation Reaction / S. Chenesseau, N. Ferré, S.R. Marque et al. // ChemPhysChem. – 2009. – Vol. 10, №. 14. – P. 2419.

107. Moad, G. Alkoxyamine-initiated living radical polymerization: factors affecting alkoxyamine homolysis rates / G. Moad, E. Rizzardo // Macromolecules. – 1995. – Vol. 28, №. 26. – P. 8722

108. Novel acyclic nitroxides for nitroxide-mediated polymerization: Kinetic, electron paramagnetic resonance spectroscopic, X-ray diffraction, and molecular modeling investigations / O. Lagrille, N. R. Cameron, P. A. Lovell et al. // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2006. – Vol. 44, №. 6. – P. 1926.

109. New sterically hindered nitroxides for the living free radical polymerization: X-ray structure of an α -H-bearing nitroxide / A. Studer, K. Harms, C. Knoop et al. // Macromolecules. – 2004. – Vol. 37, №. 1. – P. 27.

110. Komaromi, I. Quantum chemical reaction path and transition state for a model cope (and reverse cope) elimination / I. Komaromi, J.M.J. Tronchet // The Journal of Physical Chemistry A. – 1997. – Vol. 101, №. 19. – P. 3554.

111. Еделева, М.В. Влияние реакции протонирования и переноса атома водорода в алкоксиаминах на механизм и кинетику радикальной полимеризации, контролируемой нитроксильными радикалами: дисс... канд. хим. наук: 01.04.17 / М.В. Еделева – Новосибирск, 2011. – 145с

112. Steric effects of ring substituents on the decay and reformation kinetics of piperazinone-based alkoxyamines / S. Marque, J. Sobek, H. Fischer et al. // Macromolecules. – 2003. – Vol. 36, №. 9. – P. 3440.

113. Bagryanskaya, E.G. Alkoxyamine re-formation reaction. Effects of the nitroxide fragment: a multiparameter analysis / E.G. Bagryanskaya, S.R.A. Marque, Y.P.

Tsentelovich // The Journal of organic chemistry. – 2012. – Vol. 77, №. 11. – P. 4996.

114. Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization, 2. Propagation rate coefficients for methyl methacrylate / S. Beuermann, M. Buback, T.P. Davis et al. // Macromolecular Chemistry and Physics. – 1997. – Vol. 198, №. 5. – P. 1545.

115. Nitroxide-Mediated Polymerization of Methyl Methacrylate Using an SG1-Based Alkoxyamine: How the Penultimate Effect Could Lead to Uncontrolled and Unliving Polymerization / Y. Guillaneuf, D. Gigmes, S.R. Marque et al. // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2006. – Vol. 207, №. 14. – P. 1278.

116. Kinetics and molecular weight evolution during controlled radical polymerization / F. Chauvin, A.M. Alb, D. Bertin et al. // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2002. – Vol. 203, №. 14. – P. 2029.

117. Solubility of polymethyl methacrylate in organic solvents / I.Y. Evchuk, R.I. Musii, R.G. Makitra et al. // Russian journal of applied chemistry. – 2005. – Vol. 78, №. 10. – P. 1576.

118. Bevington, J.C. The sensitized polymerization of styrene. The rate and efficiency of initiation / J.C. Bevington // Trans. Faraday Soc. – 1955. – Vol. 51. – P. 1392.

119. Enhanced spin-capturing polymerization and radical coupling mediated by cyclic nitrones / K. Ranieri, M. Conradi, P.Y. Chavant et al. // Australian Journal of Chemistry. – 2012. – Vol. 65, №. 8. – P. 1110.

120. The kinetics of enhanced spin capturing polymerization: Influence of the nitrone structure / E.H. Wong, M.H. Stenzel, T. Junkers et al. // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2009. – Vol. 47, №. 4. – P. 1098.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

[A1] Intramolecular proton transfer (IPT) in alkoxyamine: a theoretical investigation / **D. Parkhomenko**, E.G. Bagryanskaya, S.R. Marque, D. Siri, // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – Vol. 15, №. 33. – P. 13862-13871.

[A2] Controlled/living polymerization of methyl methacrylate using new sterically hindered imidazoline nitroxides prepared via intramolecular 1, 3-dipolar cycloaddition reaction / M.V. Edeleva, **D.A. Parkhomenko**, D.A. Morozov, S.A. Dobrynin, D.G. Trofimov, B. Kanagatov, I.A. Kirilyuk, E.G Bagryanskaya // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2014. – Vol. 52, №. 7. – P. 929-943.

[A3] pH-Sensitive C–ON Bond Homolysis of Alkoxyamines of Imidazoline Series: A Theoretical Study / **D.A. Parkhomenko**, M.V. Edeleva, V.G. Kiselev, E.G. Bagryanskaya // The Journal of Physical Chemistry B. – 2014. – Vol. 118, №. 20. – P. 5542-5550.

[A4] Enhanced Spin Capturing Polymerization: numerical investigation of mechanism / S.V. Nikitin, **D.A. Parkhomenko**, M.V. Edeleva, E.G. Bagryanskaya // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2015. – DOI: 10.1002/pola.27723

[A5] Теоретическое исследование влияния реакции протонирования на константу скорости гомолиза алкоксиаминов / **Д.А. Пархоменко**, М.В. Еделева, В.Г. Киселев, Е.Г. Багрянская // Актуальные проблемы органической химии: Сб. трудов всероссийской молодёжной научной конференции, Новосибирск, Россия, 9-14 Июля 2012. – Новосиб.: Изд-во НИОХ СО РАН. – С. 100

[A6] Theoretical investigation of the influence of protonation reaction on alkoxyamine homolysis rate constant / **D.A. Parkhomenko**, M.V. Edeleva, V.G. Kiselev, E.G. Bagryanskaya // Physics and chemistry of elementary chemical processes: Abstracts of the VII International Voevodskiy Conference, Novosibirsk,

Russia, 15-19 Jul. 2012. – Novosibirsk: Institute of chemical kinetics and combustion SB RAS, 2012. – P. 197

[A7] Sterically hindered imidazolone nitroxides and nitrones as effective mediators of NMP / **D. Parkhomenko**, M. Edeleva, D. Morozov, B. Kanagatov, I. Kirilyuk, E. Bagryanskaya // BPG Annual meeting 2013: Abstracts of the conference, Houffalize, Belgium, 16-17 May 2013. – Houffalize: Belgian Polymer Group Pbls, 2013. – P93

[A8] H-atom transfer reaction during the thermolysis of imidazoline and imidazolidine based alkoxyamines / **D.A. Parkhomenko**, M.V. Edeleva, I.A. Kirilyuk, D.A. Morozov, S. Marque, E.G. Bagryanskaya // Frontiers in Polymer Science: Abstracts of the 3rd congress, Sitges, Spain, 20-23 May 2013. – Sitges : Elsevier, 2013. – P2.110

[A9] pH-sensitive nitroxides of imidazoline series with multiple ionisable groups as a novel mediators for Nitroxide Mediating Polymerization / **D.A. Parkhomenko**, M.V. Edeleva, I.A. Kirilyuk, V.G. Kiselev, I.F. Zhurko, E.G. Bagryanskaya // EPF2013: Abstracts of the congress, Pisa, Italy, 16-21 June 2013. – Pisa: Pisa University Pbls, 2013. – P1-69

[A10] Controlled/Living Polymerization of Methyl Methacrylate Using New Sterically Hindered Imidazoline Nitroxides: block- and block-like copolymers / M. Edeleva, **D. Parkhomenko**, B. Kanagatov, D. Morozov, I. Kirilyuk, E. Bagryanskaya // International Polymer Conference 2014: Abstracts of the conference, Tsukuba, Japan, 2-5 Dec. 2014. – Tsukuba: Society of Polymer Science Pbls, 2014. – 3A16

[A11] pH-Sensitive C-ON Bond Homolysis of Alkoxyamines of Imidazoline Series: a Theoretical Study / **D.A. Parkhomenko**, M.V. Edeleva, V.G. Kiselev, E.G. Bagryanskaya // International Polymer Conference 2014: Abstracts of the conference, Tsukuba, Japan, 2-5 Dec. 2014. – Tsukuba: Society of Polymer Science Pbls, 2014. – 4P-G1-050b

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ДРУГИМ ТЕМАМ

[Б1] pH-Sensitive C–ON Bond Homolysis of Alkoxyamines of Imidazoline Series with Multiple Ionizable Groups As an Approach for Control of Nitroxide Mediated Polymerization / M.V. Edeleva, I.A. Kirilyuk, I.F. Zhurko, **D.A. Parkhomenko**, Y.P. Tsentalovich, E.G. Bagryanskaya //The Journal of organic chemistry. – 2011. – Vol. 76, №. 14. – P. 5558-5573.

[Б2] Chemically Triggered C–ON Bond Homolysis in Alkoxyamines. Part 2: DFT Investigation and Application of the pH Effect on NMP / E. Bagryanskaya, P. Brémond, M. Edeleva, S.R.A. Marque, **D. Parkhomenko**, V. Roubaud, D. Siri // Macromolecular rapid communications. – 2012. – Vol. 33, №. 2. – P. 152-157.

[Б3] Получение ацетонлигнина из гидротропного лигнина / С.Г. Ильясов, В.А. Черкашин, Г.В. Сакович, **Д.А. Пархоменко** // Ползуновский вестник, 2013, № 3, с. 154-158

[Б4] Hydrogen-Bonding Effects for the C–ON Bond Homolysis and Reformation Reactions of Alkoxyamines / E.G. Bagryanskaya, P. Brémond, T. Butscher, S.R.A. Marque, **D. Parkhomenko**, V. Roubaud, D. Siri, S. Viel //Macromolecular Chemistry and Physics. – 2015. – Vol. 216, №. 5. – P. 475-488.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Дифференциальные выражения для моментов ММР

Используя определение k момента распределения

$$m_k = \sum_i i^k [\text{Chain}_i] \quad (\text{П.1})$$

можно получить численные зависимости моментом ММР от времени полимеризации, если известны временные зависимости концентраций полимерных частиц $[\text{Chain}_i](t)$.

Введём обозначения макрорадикалов, содержащих i мономерных звеньев: радикал растущей полимерной цепи – $[P_i^\bullet]$, макронитроксильный радикал – $[P_i\text{NO}^\bullet]$, макрогидроксиламин (продукт реакции Н-переноса) – $[P_i\text{NOH}]$ и продукты обрыва цепи – $[P_i\text{H}]$, $[P_i(-\text{H})]$ (для реакций диспропорционирования) и $[P_i-P_j]$ (для продуктов рекомбинации). Макроалкоксоамины с i мономерными звеньями в алкильной части и j в нитроксильной – $[P_i\text{NO}-P_j]$. Запишем выражения для 1-го и 2-го моментов ММР для всех типов частиц:

1-й момент:

$$m_{1P^\bullet} = \sum_i i \cdot [P_i^\bullet] \quad (\text{П.2})$$

$$m_{1P\text{NO}^\bullet} = \sum_i i \cdot [P_i\text{NO}^\bullet] \quad (\text{П.3})$$

$$m_{1A} = \sum_i \sum_j (i+j) \cdot [P_i\text{NO}-P_j] \quad (\text{П.4})$$

$$m_{1P\text{NOH}} = \sum_i i \cdot [P_i\text{NOH}] \quad (\text{П.5})$$

$$m_{1PH} = \sum_i i \cdot [P_i\text{H}] \quad (\text{П.6})$$

$$m_{1P(-H)} = \sum_i i \cdot [P_i(-\text{H})] \quad (\text{П.7})$$

$$m_{1D} = \sum_i \sum_j (i+j) \cdot [P_i-P_j] \quad (\text{П.8})$$

2-ой момент:

$$m_{2P^\bullet} = \sum_i i^2 \cdot [P_i^\bullet] \quad (\text{П.9})$$

$$m_{2P\text{NO}^\bullet} = \sum_i i^2 \cdot [P_i\text{NO}^\bullet] \quad (\text{П.10})$$

$$m_{2A} = \sum_i \sum_j (i+j)^2 \cdot [P_i\text{NO}-P_j] \quad (\text{П.11})$$

$$m_{2P\text{NOH}} = \sum_i i^2 \cdot [P_i\text{NOH}] \quad (\text{П.12})$$

$$m_{2PH} = \sum_i i^2 \cdot [P_i\text{H}] \quad (\text{П.13})$$

$$m_{2P(-H)} = \sum_i i^2 \cdot [P_i(-\text{H})] \quad (\text{П.14})$$

$$m_{2D} = \sum_i \sum_j (i+j)^2 \cdot [P_i-P_j] \quad (\text{П.15})$$

Для определения зависимости характеристик полимера (степень полимеризации, индекс полидисперсности) от времени необходимо знать временную зависимость вышеописанных моментов ММР.

Получим дифференциальное выражение для 1-го момента ММР радикалов растущей цепи $[P^*] = \sum_i [P_i^*]$: молекула P_i^* возникает в реакции молекулы P_{i-1}^* с молекулой мономера М, при разложении молекул макроалкоксиамина $P_jNO P_i$ с любым j; молекула P_i^* гибнет в реакции с молекулой мономера М и нитрона N, реагируя с макронитросильными радикалами и с другими радикалами растущей полимерной цепи. Таким образом, дифференциальное выражение для m_{1P} имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{dm_{1P}(t)}{dt} &= \frac{d}{dt} \sum_i i \cdot [P_i^*] = \sum_{i=2} i \cdot k_p \cdot [P_{i-1}^*] \cdot [M] - \sum_{i=1} i \cdot k_p \cdot [P_i^*] \cdot [M] - \\ &- \sum_i i \cdot (k_c + k_c^d) \cdot [P_i^*] \cdot [PNO^*] - \sum_{i=1} i \cdot k_{ad.macro} \cdot [P_i^*] \cdot [N] - 2 \sum_i i \cdot (k_t + k_t^d) \cdot [P_i^*] \cdot [P^*] + \\ &+ \sum_i i \cdot k_d \cdot \sum_j [P_jNO - P_i] = \sum_{i=1} (i+1) \cdot k_p \cdot [P_i^*] \cdot [M] - \sum_{i=1} i \cdot k_p \cdot [P_i^*] \cdot [M] - \\ &- (k_c + k_c^d) \cdot [PNO^*] \cdot m_{1P} - k_{ad.macro} \cdot [N] \cdot m_{1P} - 2(k_t + k_t^d) \cdot [P^*] \cdot m_{1P} + \frac{1}{2} k_d \cdot m_{1A} = \\ &= k_p \cdot [P^*] \cdot [M] - (k_c + k_c^d) \cdot [PNO^*] \cdot m_{1P} - k_{ad.macro} \cdot [N] \cdot m_{1P} - \\ &- 2(k_t + k_t^d) \cdot [P^*] \cdot m_{1P} + \frac{1}{2} k_d \cdot m_{1A} \end{aligned} \quad (П.16)$$

Здесь мы учли выражение П.17, которое является следствием того факта, что ММР макронитроксильных радикалов в точности совпадает с ММР макроалкильных радикалов, так как, как и последнее, определяется временем жизни макроалкильного радикала.

$$\begin{aligned} \sum_i i \cdot k_d \cdot \sum_j [P_jNO - P_i] &= \sum_i \sum_j i \cdot k_d [P_iNO - P_j] = \sum_i \sum_j j \cdot k_d [P_iNO - P_j] = \\ &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_j (i+j) \cdot k_d [P_iNO - P_j] = \frac{1}{2} k_d \cdot m_{1A} \end{aligned} \quad (П.17)$$

Аналогично получим дифференциальные выражения для остальных типов полимерных частиц:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} m_{1PNO} &= \frac{d}{dt} \sum_i i \cdot [P_i NO^*] = \\
&= \sum_{i=1} i \cdot k_{ad,macro} \cdot [P_i^*] \cdot [N] - \sum_i i \cdot (k_c + k_c^d) \cdot [P_i NO^*] \cdot [P^*] + \sum_i j \cdot k_d \cdot \sum_i [P_j NO - P_i] = \\
&= k_{ad,macro} \cdot [N] \cdot m_{1P} - (k_c + k_c^d) \cdot [P^*] \cdot m_{1PNO} + \frac{1}{2} k_d \cdot m_{1A}
\end{aligned} \tag{П.18}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} m_{1A} &= \frac{d}{dt} \sum_i \sum_j (i+j) \cdot [P_i NO - P_j] = \\
&= \sum_i \sum_j (i+j) \cdot k_c \cdot [P_i NO^*] \cdot [P_j^*] - \sum_i \sum_j (i+j) \cdot k_d \cdot [P_i NO - P_j] = \\
&= \sum_i i \cdot k_c \cdot [P_i NO^*] \cdot \sum_j [P_j^*] + \sum_j j \cdot k_c \cdot [P_j^*] \cdot \sum_i [P_i NO^*] - k_d \cdot m_{1A} = \\
&= k_c \cdot (m_{1P} \cdot [PNO^*] + m_{1PNO} \cdot [P^*]) - k_d \cdot m_{1A}
\end{aligned} \tag{П.19}$$

$$\frac{d}{dt} m_{1PNOH} = \frac{d}{dt} \sum_i i \cdot [P_i NOH] = \sum_i i \cdot k_c^d \cdot [P_i NO^*] \cdot \sum_j [P_j^*] = k_c^d \cdot [P^*] \cdot m_{1PNO} \tag{П.20}$$

$$\frac{d}{dt} m_{1PH} = \frac{d}{dt} \sum_i i \cdot [P_i H] = \sum_i i \cdot k_t^d \cdot [P_i^*] \cdot \sum_j [P_j^*] = k_t^d \cdot [P^*] \cdot m_{1P} \tag{П.21}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} m_{1P(-H)} &= \frac{d}{dt} \sum_i i \cdot [P_i(-H)] = \sum_i i \cdot k_t^d \cdot [P_i^*] \cdot \sum_j [P_j^*] + \sum_i i \cdot k_c^d \cdot [P_i^*] \cdot \sum_j [P_j NO^*] = \\
&= k_t^d \cdot [P^*] \cdot m_{1P} + k_c^d \cdot [PNO^*] \cdot m_{1P}
\end{aligned} \tag{П.22}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt} m_{1D} &= \frac{d}{dt} \sum_i \sum_j (i+j) \cdot [P_i - P_j] = \\
&= \sum_i \sum_j (i+j) \cdot k_t \cdot [P_i^*] \cdot [P_j^*] = \sum_i i \cdot k_t \cdot [P_i^*] \cdot \sum_j [P_j^*] + \sum_j j \cdot k_t \cdot [P_j^*] \cdot \sum_i [P_i^*] = \\
&= 2k_t \cdot [P^*] \cdot m_{1P}
\end{aligned} \tag{П.23}$$

Суммируя выражения П.16, П.18-П.23 получим дифференциальное выражение для полного 1-го момента ММР:

$$\frac{d}{dt} m_1 = \frac{d}{dt} (m_{1P} + m_{1PNO} + m_{1A} + m_{1PNOH} + m_{1P} + m_{1P(-H)} + m_{1D}) = k_p \cdot [P^*] \cdot [M] \tag{П.24}$$

Для описания 2-го момента ММР нам потребуется вспомогательный момент m^a :

$$m^a = \sum_i \sum_j i \cdot j \cdot [P_i NO - P_j] \tag{П.25}$$

Расписав выражение П.11, получим:

$$m_{2A} = \sum_i \sum_j (i+j)^2 \cdot [P_iNO - P_j] = \sum_i \sum_j i^2 \cdot [P_iNO - P_j] + \sum_i \sum_j j^2 \cdot [P_iNO - P_j] + 2 \sum_i \sum_j i \cdot j \cdot [P_iNO - P_j] \quad (\text{П.26})$$

Так как макроалкильные и макронитроксильные радикалы имеют одно и то же ММР, то:

$$\sum_i \sum_j i^2 \cdot [P_iNO - P_j] = \sum_i \sum_j j^2 \cdot [P_iNO - P_j] \quad (\text{П.27})$$

$$m_{2A} = 2 \sum_i \sum_j i^2 \cdot [P_iNO - P_j] + 2 \sum_i \sum_j i \cdot j \cdot [P_iNO - P_j] \quad (\text{П.28})$$

$$\sum_i \sum_j i^2 \cdot [P_iNO - P_j] = \frac{m_{2A}}{2} - m^a \quad (\text{П.29})$$

Дифференциальное выражение для вспомогательного момента m^a имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} m^a &= \frac{d}{dt} \sum_i \sum_j i \cdot j \cdot [P_iNO - P_j] = \sum_i \sum_j i \cdot j \cdot k_c \cdot [P_iNO^\bullet] \cdot [P_j^\bullet] - \\ &- k_d \sum_i \sum_j i \cdot j \cdot [P_iNO - P_j] = k_c \cdot m_{1RNO^\bullet} \cdot m_{1R^\bullet} - k_d m^a \end{aligned} \quad (\text{П.30})$$

Получим дифференциальные выражения для 2-х моментов ММР для каждого сорта полимерных частиц:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} m_{2P^\bullet} &= \frac{d}{dt} \sum_i i^2 \cdot [P_i^\bullet] = \sum_{i=2} i^2 \cdot k_p \cdot [P_{i-1}^\bullet] \cdot [M] - \sum_{i=1} i^2 \cdot k_p \cdot [P_i^\bullet] \cdot [M] - \\ &- \sum_i i^2 \cdot (k_c + k_c^d) \cdot [P_i^\bullet] \cdot [PNO^\bullet] - \sum_{i=1} i^2 \cdot k_{ad,macro} \cdot [P_i^\bullet] \cdot [N] - 2 \sum_i i^2 \cdot (k_t + k_t^d) \cdot [P_i^\bullet] \cdot [P^\bullet] + \\ &+ \sum_i i^2 \cdot k_d \cdot \sum_j [P_jNO - P_i] = \sum_{i=1} (i+1)^2 \cdot k_p \cdot [P_i^\bullet] \cdot [M] - \sum_{i=1} i^2 \cdot k_p \cdot [P_i^\bullet] \cdot [M] - \\ &- (k_c + k_c^d) \cdot [PNO^\bullet] \cdot m_{2P^\bullet} - k_{ad,macro} \cdot [N] \cdot m_{2P^\bullet} - 2(k_t + k_t^d) \cdot [P^\bullet] \cdot m_{2P^\bullet} + \\ &+ \sum_i i^2 \cdot k_d \cdot \sum_j [P_jNO - P_i] = \sum_{i=1} (2i+1) \cdot k_p \cdot [P_i^\bullet] \cdot [M] - ((k_c + k_c^d) \cdot [PNO^\bullet] + \\ &+ k_{ad,macro} \cdot [N] + 2(k_t + k_t^d) \cdot [P^\bullet]) \cdot m_{2P^\bullet} + \sum_i i^2 \cdot k_d \cdot \sum_j [P_jNO - P_i] = \\ &= k_p \cdot [M] \cdot ([P^\bullet] + 2m_{1P^\bullet}) - ((k_c + k_c^d) \cdot [PNO^\bullet] + k_{ad,macro} \cdot [N] + \\ &+ 2(k_t + k_t^d) \cdot [P^\bullet]) \cdot m_{2P^\bullet} + k_d \cdot \left(\frac{m_{2A}}{2} - m^a \right) \end{aligned} \quad (\text{П.31})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} m_{2PNO^*} &= \frac{d}{dt} \sum_i i^2 \cdot [P_i NO^*] = \sum_{i=1} i^2 \cdot k_{ad,macro} \cdot [P_i^*] \cdot [N] - \sum_i i^2 \cdot (k_c + k_c^d) \cdot [P_i NO^*] \cdot [P^*] + \\ &+ \sum_j j^2 \cdot k_d \cdot \sum_i [P_j NO - P_i] = k_{ad,macro} \cdot [N] \cdot m_{2R^*} - (k_c + k_c^d) \cdot [P^*] \cdot m_{2PNO^*} + k_d \cdot \left(\frac{m_{2A}}{2} - m^a\right) \end{aligned} \quad (\text{П.32})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} m_{2A} &= \frac{d}{dt} \sum_i \sum_j (i+j)^2 \cdot [P_i NO - P_j] = \sum_i \sum_j (i+j)^2 \cdot k_c \cdot [P_i NO^*] \cdot [P_j^*] - \\ &- \sum_i \sum_j (i+j)^2 \cdot k_d \cdot [P_i NO - P_j] = \sum_i i^2 \cdot k_c \cdot [P_i NO^*] \cdot \sum_j [P_j^*] + \\ &+ \sum_j j^2 \cdot k_c \cdot [P_j^*] \cdot \sum_i [P_i NO^*] - k_d \cdot m_{2A} + 2 \sum_i i \cdot k_c \cdot [P_i NO^*] \cdot \sum_j j \cdot [P_j^*] = \\ &= k_c \cdot (m_{2P^*} \cdot [PNO^*] + 2m_{1P^*} \cdot m_{1PNO^*} + m_{2PNO^*} \cdot [P^*]) - k_d \cdot m_{2A} \end{aligned} \quad (\text{П.33})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} m_{2PNOH} &= \frac{d}{dt} \sum_i i^2 \cdot [P_i NOH] = \\ &= \sum_i i^2 \cdot k_c^d \cdot [P_i NO^*] \cdot \sum_j [P_j^*] = k_c^d \cdot [P^*] \cdot m_{2PNO^*} \end{aligned} \quad (\text{П.34})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} m_{2PH} &= \frac{d}{dt} \sum_i i^2 \cdot [P_i H] = \\ &= \sum_i i^2 \cdot k_t^d \cdot [P_i^*] \cdot \sum_j [P_j^*] + \sum_i i^2 \cdot k_c^d \cdot [P_i^*] \cdot \sum_j [P_j NO^*] = \\ &= (k_t^d \cdot [P^*] + k_c^d \cdot [PNO^*]) \cdot m_{2P^*} \end{aligned} \quad (\text{П.35})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} m_{2P(-H)} &= \frac{d}{dt} \sum_i i^2 \cdot [P_i(-H)] = \\ &= \sum_i i^2 \cdot k_t^d \cdot [P_i^*] \cdot \sum_j [P_j^*] = k_t^d \cdot [P^*] \cdot m_{2P^*} \end{aligned} \quad (\text{П.36})$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} m_{2D} &= \frac{d}{dt} \sum_i \sum_j (i+j)^2 \cdot [P_i - P_j] = \\ &= \sum_i \sum_j (i+j)^2 \cdot k_t \cdot [P_i^*] \cdot [P_j^*] = \sum_i i^2 \cdot k_t \cdot [P_i^*] \cdot \sum_j [P_j^*] + \sum_j j^2 \cdot k_t \cdot [P_j^*] \cdot \sum_i [P_i^*] + \\ &+ 2 \sum_i i \cdot k_t \cdot [P_i^*] \sum_j j \cdot k_t \cdot [P_j^*] = 2k_t \cdot ([P^*] \cdot m_{2P^*} + m_{1P^*}^2) \end{aligned} \quad (\text{П.37})$$

Суммируя выражения П.31-П.37 получим дифференциальное выражение для полного 2-го момента ММР:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} m_2 &= \frac{d}{dt} (m_{2P^*} + m_{2PNO^*} + m_{2A} + m_{2PNOH} + m_{2P^*} + m_{2P(-H)} + m_{2D}) = \\ &= 2k_c \cdot m_{1P^*} \cdot m_{1PNO^*} + 2k_t \cdot m_{1P^*}^2 + k_p \cdot [M] \cdot (2m_{1P^*} + [P^*]) - 2k_d \cdot m^a \end{aligned} \quad (\text{П.38})$$